UNTERSUCHUNGEN ZUR CHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG UND BESTIMMUNG VON SELTENEN ERDEN UND NEBENGRUPPENELEMENTEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Klaus Post
aus Essen

Bochum 1981

UNTERSUCHUNGEN ZUR CHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG UND BESTIMMUNG VON SELTENEN ERDEN UND NEBENGRUPPENELEMENTEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Klaus Post
aus Essen

Bochum 1981

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1978
bis Januar 1981 am Lehrstuhl für
Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum
angefertigt.

Eingereicht am: 6.1.1981
Datum der mündlichen Prüfung: 5.2.1981
Referent: Prof.Dr.H.Specker
Korreferent: Prof.Dr.H.Sabrowsky

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meinem verehrten Doktorvater,

Herrn Prof. Dr. H. Specker,

danke ich für seine Hinweise und Ratschläge, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Sein wohlwollendes Interesse an allen Problemen ist mir stets eine große Hilfe gewesen.

Allen Mitarbeitern des Hauses, die durch ihre freundliche Hilfe und ihre Diskussionsbereitschaft zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich.

Weiterhin möchte ich den Herren Dr. J. Rottmann und P. Schmitz der KFA Jülich für ihre Hilfsbereitschaft bei der Neutronenaktivierung von unzähligen Proben danken.

Ohne die Hilfe der Herren Dr. M. Roth und J. Geissler vom Zentralen Isotopenlabor der Ruhr-Universität Bochum wäre die Duchführung der radiochemischen Arbeiten nur schwer möglich gewesen. Auch hierfür danke ich.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	EINLEITUNG	1
2.	PROBLEMSTELLUNG	4
3.	CHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN; VERWENDETE CHEMIKALIEN UND GERÄTE	6
3.1.	Dünnschichtchromatographie	6
3.2.	Zur Säulenchromatographie	11
3.3.	Extraktionschromatographie	16
4.	RADIOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN VON GAMMA- UND ß-AKTIVEN NUKLIDEN	18
4.1.	Aktivitätsberechnungen für die Aktivierung mit thermischen Neutronen	19
4.2.	Technik und Probenbereitung	21
4.3.	Radiochemische Indizierung	23
4.3.1.	Durchfluß-Szintillationszähler für die Säulenchromatographie	24
4.3.2.	Gamma-spektroskopische Aufnahmen mit Hilfe eines Ge(Li)-Detektors	25
4.4.	Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung neutronenaktivierter Elemente	27
4.4.1.	Planimetrische Verfahren in der Säulenchromatographie	28
4.4.2.	Quantitative Bestimmungen mit gamma-spektroskopischen Methoden	31
4.4.3.	Die Bestimmung des Ansprechvermögens eines Ge(Li)-Detektors	33

5. KOMPLEXCHEMISCHE PARAMETER BEI DER CHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG SELTENER ERDEN 40

5.1. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen 41

5.1.1. Einfluß der aktiven Laufmittelkomponenten HDEHP und THF 42

5.1.2. R_f-Werte als Funktion von Salpetersäure- und Wassergehalt des Laufmittels 44

5.2. Extraktionschromatographische Untersuchungen 47

5.2.1. Der Einfluß der Zusammensetzung der wässrigen Phase auf den Verteilungskoeffizienten 48

5.2.2. Der Einfluß der organischen Phase auf den Verteilungskoeffizienten 50

5.2.3. Synergistische Effekte bei der Extraktion mit gemischten Solventien 52

5.3. Säulenchromatographische Untersuchungen 60

5.3.1. Vergleichende Untersuchungen von Säulenmaterialien 62

5.3.1.1. Durchführung der Versuche: Füllverfahren und Detektion 63

5.3.1.2. Reproduzierbarkeit der Säulenfülltechnik 65

5.3.1.3. Aluminiumoxid, Kieselgel, silanisiertes Kieselgel und Cellulose als Trägermaterialien 67

5.3.1.4. Trennvermögen selbstgefüllter Säulen in Abhängigkeit von Porendurchmesser und spezifischer Oberfläche 71

5.3.1.5. Trennergebnisse auf einer Fertigsäule Lobar A mit Kieselgel 60 74

5.3.2. Einfluß des Eluens auf die Retentionszeit t_R 76
5.3.2.1. Retentionszeiten als Funktion der THF-Konzentration 77
5.3.2.2. HDEHP als aktive Komponente 78
5.3.2.3. Variation des Salpetersäuregehaltes 85
5.3.2.4. Der Wassergehalt des Laufmittels 89
5.3.2.5. Retentionszeitverkürzungen durch Einsatz gemischter Solventien 91
5.3.3. Diskussion der Trägermaterialien und der Eluenszusammensetzung 94
6. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR AUFKLÄRUNG DER KOMPLEXSTRUKTUR UND DES TRANSPORTMECHANISMUS 96
6.1. Verfahren zur Bestimmung der Komplexstruktur 97
6.1.1. Logarithmische Methode 100
6.1.2. Übertragung auf die Dünnschichtchromatographie 102
6.2. Nachweis verteilungschemischer Reaktionen 104
6.2.1. Photometrische Verfahren zur Nitratbestimmung 105
6.2.2. Die Nitratverteilung auf silanisiertem Kieselgel 60 als Sorbens 106
6.2.3. Quantitative Bestimmung der stationären Phase als Funktion der Laufmittelzusammensetzung 110
6.2.4. Der Aufbau einer stationären Phase in der Säulenchromatographie 115

6.3.	Die Komplexbildung in der organischen Phase	120
6.3.1.	Organophosphorsäuren	120
6.3.2.	Nitratokomplexe der Seltenen Erden	122
6.3.2.1.	Bestimmung der Nitratkoordinationszahl mittels photometrischer Methoden	123
6.3.2.2.	Änderung der Nitratkoordinationszahl bei Phasenübergängen	128
6.3.3.	Tetrahydrofuran als koordinationsfähige Lewis-Base	130
6.3.4.	Die Wechselwirkung mit Wassermolekeln	135
6.3.5.	Zusammenfassung und Strukturvorschlag	138
7.	ANWENDUNGEN ZUR SÄULENCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN	141
7.1.	Trennung der Elemente Cer bis Lutetium	141
7.2.	Trennung von Elementpaaren bei großen Konzentrationsunterschieden	143
7.2.1.	Die Elemente Cer-Praseodym und Neodym-Promethium	144
8.	SELTENE ERDEN ALS SPALTPRODUKTE IN NEUTRONENAKTIVIERTEN KERNBRENNSTOFFEN	148
8.1.	Berechnung des Abbrandes und der Zerfallsmenge an Seltenen Erden	150
8.2.	Experimentelles	153
8.3.	Trennung von Kernbrennstoffen mit nachfolgender gamma-spektroskopischer Bestimmung	155

9.	ISOTOPIEEFFEKTE BEI DER TRENNUNG SELTENER ERDEN	161
9.1.	Bestimmung des Trennfaktors	162
9.2.	Isotopieefffekte beim säulenchromatographischen Transport von Cer	163
10.	CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNGEN WEITERER SPALTPRODUKTE UND NEBENGRUPPENELEMENTE	171
10.1.	Dünnschichtchromatographische Trennungen von Mutter-Tochter-Nuklidpaaren nach Aktivierung mit thermischen Neutronen	172
10.1.1.	Trennung Tellur-Jod	172
10.1.2.	Trennung Molybdän-Technetium	176
10.1.3.	Trennung Ruthenium-Rhodium	180
10.2.	Dünnschichtchromatographische Trennungen von Edelmetallen	182
10.3.	Abtrennung von Edelmetallverunreinigungen aus Kupfer	184
10.4.	Säulenchromatographische Trennung von Molybdän-Technetium	189
11.	ZUSAMMENFASSUNG	193
12.	LITERATURVERZEICHNIS	198

1. EINLEITUNG

1938 schrieben O.HAHN und F.STRASSMANN in ihrer Arbeit "Über den Nachweis und das Verhalten der bei Bestrahlung mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle" erstmalig über die radioanalytische Bedeutung der Seltenen Erden:

"Als Chemiker müßten wir aus den kurz dargelegten Versuchen das oben gebrachte Schema eigentlich umbenennen und statt Ra, Ac, Th die Symbole Ba, La, Ce einsetzen"[1].

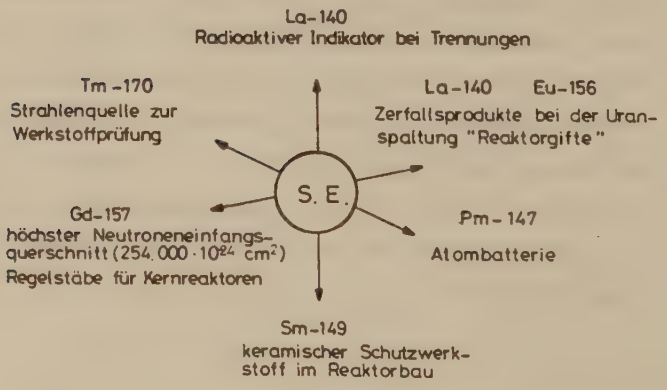
Die Entdeckung der Seltenen Erden als Spaltprodukte bei der Neutronenaktivierung von Uran setzte damit für die Chemie dieser vierzehn Elemente völlig neue Aspekte.

Vorhergegangen war eine lange Zeit der präparativen Aufarbeitung von Seltenerdmineralien durch multiplikative Verteilung und andere Anreicherungsverfahren. Nach GADOLIN's Entdeckung 1794 in dem schwedischen Ort Ytterby konnten erst 150 Jahre später durch den Einsatz radioanalytischer Methoden J.A.MARINSKY und Mitarbeiter das letzte der Elemente nachweisen. Sie hatten Promethium (Pm) aus Uranspaltprodukten mittels Ionenaustauscher abgetrennt und als Isotop der Masse 147 identifiziert[2].

Verbindungen des Neodym und Europium finden heute in der Laser-Technik ebenso Anwendung wie Kobalt-Samarium-Legierungen (Co_5Sm) als Permanentmagnete oder Neodymoxide als Dielektrika mit minimalen Wärmedehnungskoeffizienten[50,51].

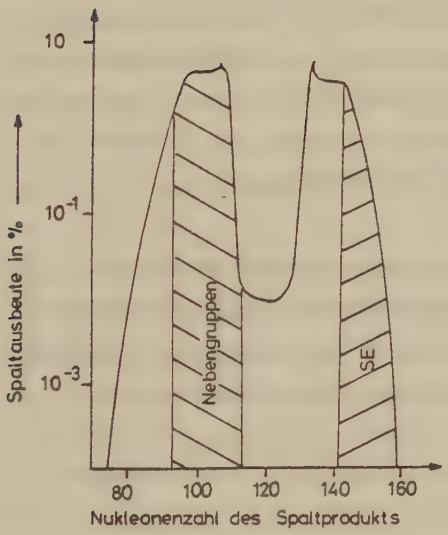
Die Verlagerung des Schwerpunktes ihres analytischen Interesses auf technologische und chemisch-physikalische Gebiete der Kernreaktionen des Urans geht einher mit der wachsenden Bedeutung einer nuklearen Energieversorgung und Atommüllentsorgung. Eine Zusammenfassung der radiochemischen Anwendungsmöglichkeiten von Seltenerdnukliden zeigt Abbildung 1.

Abb. 1: Bedeutung der Seltenen Erden in der Kerntechnologie



Seltene Erden und Nebengruppenelemente treten mit Spaltausbeuten bis ca. 6% bei der Kernspaltung von Uran-235 mit thermischen Neutronen auf. Zwei Maxima bei den Ordnungszahlen 100 und 140 kennzeichnen die relativen Häufigkeiten der Spaltprodukte.

Abb. 2: Spaltprodukte und Spaltausbeuten bei der Kernspaltung von Uran-235 mit thermischen Neutronen



Für alle Elemente ist es daher von großer Bedeutung, schnelle und einfache Trennverfahren zur Abtrennung und zur Herstellung reinster Verbindungen zu entwickeln.

2. PROBLEMSTELLUNG

Untersuchungen über das chromatographische Verhalten der Seltenen Erden haben in letzter Zeit Einblicke in die Möglichkeiten dünnschicht-und hochdruckflüssigkeitschromatographischer Trennverfahren gegeben[3,4,5]. Als Solventien wurden Gemische aus Di-isopropylether, Tetrahydrofuran, Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat und Salpetersäure eingesetzt.

Es soll nun versucht werden, die hier gewonnen Erkenntnisse auf die Gebiete der Extraktion und Niederdrucksäulenchromatographie zu übertragen. Voraussetzung sind systematische Untersuchungen von Einflüssen der Solventien und Säulenfüllmaterialien.

Die Weiterentwicklung des Verfahrens nach MCKAY[27,28,33] und die Verwendung dünnschichtchromatographischer Ergebnisse erlauben Aussagen über die Komplexbildung von Seltenen Erden mit organischen Solventien.

Für die Säulenchromatographie sollten verschiedene Sorbentien eingesetzt werden. Hier wird die unterschiedliche Ausbildung stationärer Phasen durch den Einsatz von Salpetersäure im Laufmittel von Interesse sein.

Unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse der Seltenen Erden in Mineralien und abgebrannten Kernbrennstoffen erfordern Matrixuntersuchungen. Hier bieten sich wegen der hohen Neutroneneinfangquerschnitte der Elemente insbesondere radioanalytische Indizierungsverfahren an.

Die Anwendung der ausgearbeiteten Verfahren bei der Dünnschicht- und Hochdruckflüssigkeitschromatographie führte zu neuen Trennmethoden für Spaltprodukte und Nebengruppenelemente. Es ist von Interesse, diese Erfahrungen auf die Niederdrucksäulenchromatographie zu übertragen. Hier sind besonders die Vorteile gegenüber einer zerstörungsfreien, gamma-spektroskopischen Bestimmung erwähnenswert[54,55].

Die hohe Trennleistung des Verfahrens weist auf Möglichkeiten zur Anreicherung von Isotopen durch Verteilungschromatographie hin[46]. Vorliegende Ergebnisse bei der HPLC sollten durch die Niederdrucksäulenchromatographie überprüft werden.

3. CHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN; VERWENDETE CHEMIKALIEN UND GERÄTE

3.1. Dünnschichtchromatographie

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen wurden auf beschichteten Fertigplatten der Fa. MERCK durchgeführt.

Plattenformat	20 x 20 cm
Schichtdicke	0,25 mm
Beschichtung	silanisiertes Kieselgel 60 ohne Fluoreszenzindikator

Silanisiertes Kieselgel wird durch Umsetzung von Kieselgel 60 mit Dichlordimethylsilan erhalten. Der Umsetzungsgrad beträgt nach Angabe der Fa. MERCK ca. 40%[6]. Durch die Bindung unpolarer Methylgruppen wird der hydrophile Charakter des Kieselgels herabgesetzt. Gleichzeitig sinkt die Affinität zu polaren Molekeln wie Salpetersäure (siehe Kap. 6. zum Transportmechanismus).

Sowohl in der Dünnschicht- als auch in der Niederdrucksäulenchromatographie wurden in verschiedenen Zusammensetzungen die in Tabelle 1 aufgeführten, organischen Lösungsmittel eingesetzt.

Tabelle 1: Laufmittelreagentien

Verbindung	Formel	Firma	Reinheitsgrad
Diethylether	$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$	BAKER	p.A.
Di-isopropylether	$(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2$	BAKER	p.A.
Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat HDEHP	$O{=}P(OH)(O-CH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9)_2$	BAYER	ohne Angabe
Di-n-butylphosphat HDBP	$O{=}P(OH)(O-C_4H_9)_2$	BAYER	ohne Angabe
Tetrahydrofuran THF		BAKER	p.A.
Salpetersäure	HNO_3	BAKER	p.A.
Wasser	H_2O		tri-dest.

Im allgemeinen wurden 2 - 4 µl 0,001 M Lösungen der Nitrate ≙ 0,3 - 0,6 µg SE^{3+} 2 cm vom unteren Plattenrand auf die DC-Platten aufgetragen. Die entsprechenden Mengen der Nitrate bzw. der Oxide waren in Salpetersäure (65 %) gelöst.

Tabelle 2: Eingesetzte Verbindungen der Seltenen Erden und Nebengruppenelemente

Element	Verbindung	Firma	Reinheitsgrad
Lanthan	La_2O_3	GOLDSCHMIDT	-
Cer	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	MERCK	p.A.
Praseodym	Pr_6O_{11}	GOLDSCHMIDT	-
Neodym	Nd_2O_3	MERCK	LAB
Samarium	$Sm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	MERCK	LAB
Europium	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	MERCK	LAB
Gadolinium	Gd_2O_3	MERCK	LAB
Terbium	TbO_x (x=1,5-2)	MERCK	LAB
Dysprosium	Dy_2O_3	MERCK	LAB
Holmium	Ho_2O_3	MERCK	LAB
Erbium	Er_2O_3	FLUKA	LAB
Thulium	Tm_2O_3	MERCK	LAB
Ytterbium	Yb_2O_3	MERCK	LAB
Lutetium	Lu_2O_3	MERCK	LAB

Fortsetzung Tabelle 2:

Element	Verbindung	Firma	Reinheitsgrad
Tellur	elementar	MERCK	p.A.
Molybdän	elementar	MERCK	p.A.
Ruthenium	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	RIEDEL-DE-HAEN	LAB
Kupfer	elementar	MERCK	p.A.

Die Testlösungen der Nebengruppenelemente waren für Tellur 0,1 M, sonst 1 M.
Molybdän wurde in 25%iger Salpetersäure gelöst.
Rutheniumchlorid wurde in 65% Salpetersäure gelöst. Dabei wurde die vollständige Entfernung des Chlorids durch Abrauchen mit Silbernitratlösung überprüft.

Nach dem erfolgten dünnschichtchromatographischen Transport wurden die DC-Platten mit Indikatorlösungen entwickelt. Die Farbreaktionen sind in Tabelle 3 beschrieben.

Tabelle 3: Chemische Indikatoren

Element	Indikator	Lösung	Farbreaktion
SE (III)	Xylenolorange * $NH_{3(g)}$	2 % in Methanol	blau auf gelbem Untergrund
SE (III)	Neothorin ** $NH_{3(g)}$	1 % in Wasser	blau auf rotem Untergrund
Te (IV)	Natriumdiethyl-dithiocarbaminat	0,5 % in Methanol	gelborange
J_2	FFCA-Reagenz		blau
Ru (III)	Violursäure	1 % in Wasser	rotbraun
Ag (I)	Natriumdi-thionit	1 % in Wasser	schwarz
Cu (II)	Xylenolorange *	0,1 % in Wasser	violett

Radiochemisch erfolgte die Lokalisierung von Nukliden durch Autoradiographie. Die Expositionszeit der benutzten KODIREX-Filme (Fa. KODAK, Format 13 x 18 cm) richtete sich nach der eingesetzten Aktivität und betrug zwischen 1 min und 60 min.

* Bezeichnung nach IUPAC: 3',3"-Bis-(bis-(carboxymethyl)aminomethyl)-kresolsulfonphthalein-Tetranatriumsalz

** Bezeichnung nach IUPAC: 3-(o-arsonophenylazo)-4,5-dihydroxynaphthalein-2,7-disulfonsäure-Trinatriumsalz

3.2. Zur Säulenchromatographie

Die klassische Säulenchromatographie, die mit Drucken bis $5 \cdot 10^5$Pa und Teilchendurchmesser zwischen 40µm und 200µm arbeitet, ermöglicht Phasenzusammensetzungen flüssig-flüssig und flüssig-fest bzw. die Techniken der Verteilungs- und Adsorptionschromatographie. Während die physikalischen Adsorptionsvorgänge durch die Theorien von LANGMUIR und FREUNDLICH beschrieben wurden, gilt in der Verteilungschromatographie der NERNST-sche Verteilungssatz, der allgemein das Verteilungsgleichgewicht eines Stoffes zwischen zwei Phasen angibt. Er stellt die Grundlage aller verteilungschemischer Reaktionsmechanismen dar, die in folgenden Kapiteln für verschiedene Sorbentien in der Säulen- und Dünnschichtchromatographie diskutiert werden:

$$D = \frac{c_{mobil}}{c_{stationär}} \qquad (1)$$

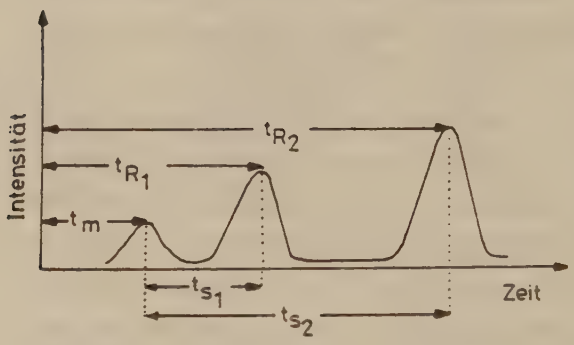
Zur Erklärung säulenchromatographischer Vorgänge dienen dabei folgend beschriebene Größen, die einer Elutionskurve zu entnehmen sind (Abb. 2):

t_m = Durchbruch- oder Totzeit einer Inertsubstanz

t_R = Gesamtretentionszeit für Element (1) und (2)

t_s = Nettoretentionszeit für Element (1) und (2)

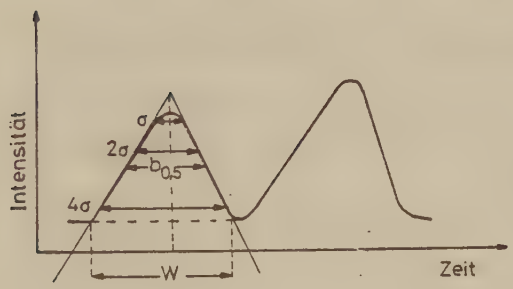
Abb. 3: Retentionszeiten eines Säulenchromatogramms



Streudiffusion, bedingt durch inhomogenes Säulenmaterial, Longitudinal-Diffusion und ungleichmäßige Verteilung der stationären Phase bedingen während des chromatographischen Prozesses eine Verbreiterung der Substanzzonen.

Die Trenngüte von selbstgefüllten Säulen wurde anhand dieser Parameter überprüft. Hier erwies sich die Trockenfüllmethode als geeignet (siehe Kap.5.3.).

Abb. 4: Kenngrößen einer Substanzbande



w = Basisbreite der Wendetangenten

$b_{0,5}$ = Bandenbreite auf halber Höhe

h = Bandenhöhe

σ,2σ = Bereiche der Standardabweichung an einer

4σ Gaußverteilung

Die Güte einer Trennsäule ist gegeben durch die theoretsiche Höhe einer Trennstufe HETP = L/ N, wobei L die Länge der Säule und N die Zahl der Trennstufen darstellt:

$$N = 16\left(\frac{t_R}{w}\right)^2 = 8 \ln 2\left(\frac{t_R}{b_{0,5}}\right)^2 \qquad (2)$$

In der hauptsächlich vorliegenden nicht-linearen, idealen Verteilungschromatographie werden asymmetrische Peaks erhalten, die ein sog. Tailing (Schwanzbildung) aufweisen. Begründet wird dies mit einer am Peakende auftretenden, geringeren Substanzkonzentration in der stationären Phase, die eine schwächere Elution bewirkt.

Die Qualität einer Trennung wird beschrieben durch die Auflösung R. Diese ist definiert als Quotient aus dem Abstand der Peakmaxima (siehe Abb. 3) und dem arithmetischen Mittel aus den Bandenbreiten zwischen den Wendetangenten:

$$R_{2,1} = \frac{2\,(t_{s2} - t_{s1})}{w_1 + w_2} \qquad (3)$$

Bei R = 1 liegen die Peaks um die Basisbreite w_2 auseinander. Bei R = 0,75 wird 50% Überlappung erhalten.

Nachstehende Tabelle 4 zeigt die Kenndaten verschiedener, hier benutzter Säulen und Sorptionsmittel:

Tabelle 4: Sorbentien für die Säulenchromatographie

Sorptionsmittel Porendurchmesser [Å]	Korngrößenverteilung [µm]	Säulenmaße (Länge x Innendurchmesser) [mm]
Fertigsäule Lobar A, Si 60	40 - 63	24o x 10
Si 40	63 - 200	400 x 10
Si 60	40 - 63	400 x 10
Si 100	63 - 200	400 x 10
Si 60 silanisiert	63 - 200	400 x 10
Aluminiumoxid	63 - 200	400 x 10

Im Unterschied zu den in der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie verwendeten Säulen aus Edelstahl bestehen die bei hydrostatischem Druck arbeitenden Säulen aus Glas.

Die Elution der Elemente wurde radiochemisch wie in Kap. 4.3. beschrieben verfolgt. Die Indizierung in inaktiven Eluatfraktionen erfolgte mit Neothorin in 1 M Triethanolaminlösung (siehe Kap.5.3.1.1.).

3.3. Extraktionschromatographie

Zu den in Tabelle 1 aufgeführten Reagentien sind Isooktan als inertes Verdünnungsmittel, Tri-n-butylphosphat und Tri-n-butylamin als Komplexbildner hinzuzufügen:

Tabelle 5: Extraktionsreagentien

Name	Formel	Firma	Reinheitsgrad
Isooktan	C_8H_{18}	MERCK	p.A.
Tri-n-butyl-phosphat TBP	$O=P(OC_4H_9)_3$	MERCK	p.A.
Tri-n-butyl-amin TBA	$N(C_4H_9)_3$	BAKER	LAB

Alle Extraktionen erfolgten in Schütteltrichtern mit 100 ml Inhalt, wobei die Volumina der wässrigen und organischen Phase je 20 ml waren. Nach einer Schüttelddauer von 20 min wurden die Phasen zur vollständigen Trennung 5 min bei 4000 U/min in Zentrifugengläsern zentrifugiert.

Die Bestimmung des Seltenerdgehaltes der wässrigen Phase wurde photometrisch mit Neothorin bei der Wellenlänge λ = 578 nm durchgeführt[20].
Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, war die Konzentration der zur Extraktion eingesetzten Seltenerdlösungen 50 µg/ ml.

4. RADIOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN VON GAMMA- UND ß-AKTIVEN NUKLIDEN

Die Aktivierungsanalyse gilt als eine der empfindlichsten Methoden der modernen Spurenanalyse. Die Grundlage des Verfahrens ist die Bestrahlung einer Probe mit geeigneten Kernteilchen und die damit verbundene Umwandlung eines zu bestimmenden, stabilen Isotops in eire radioaktive, instabile Form.
Bei der heute in großer Zahl zur Verfügung stehenden Neutronenquellen werden zur Aktivierungsanalyse insbesondere thermische Neutronen ($E_n < 0{,}2$ eV) herangezogen. Sie zeigen die größten Wirkungsquerschnitte für Einfangreaktionen und stehen in Kernreaktoren mit sehr großen Flüßen zur Verfügung. Die Proportionalität zwischen der bestrahlten Menge und der induzierten Aktivität A(I) wird durch die bekannte Aktivierungsgleichung beschrieben:

$$A(I) = \frac{N_L \cdot \Phi \cdot \sigma_I \cdot m_I}{M_I} (1 - e^{-\lambda_I \cdot t}) \qquad (4)$$

N_L = Loschmidt-Zahl [mol^{-1}]
Φ = Neutronenfluß [$cm^{-2} \cdot s^{-1}$]
σ_I = Neutroneneinfangquerschnitt für Isotop I
m_I = Masse des aktivierten Isotops I [g]
M_I = Atomgewicht des Isotops I [$g \cdot mol^{-1}$]
λ_I = spezifische Zerfallskonstante des Isotops I [s^{-1}]
t = Bestrahlungsdauer [s]

4.1. Aktivitätsberechnungen für die Aktivierung mit thermischen Neutronen

Für die Untersuchungen säulenchromatographischer Verfahren wurden Lösungen neutronenaktivierter Seltenerdelemente eingesetzt. Die Aktivitäten wurden so gewählt, daß 24 h nach Bestrahlungsende die Endaktivität je Element 50 - 100 mCi betrug. Ausnahmen bildeten Lanthan, Cer, Europium und Thulium, deren hohe Anfangsaktivitäten eine Reduzierung der Strahlenbelastung für den Transport von der KFA Jülich zum Zentralen Isotopenlabor erforderlich machten.
Tabelle 6 faßt die wichtigsten Bestrahlungsdaten, die nach der Tabelle von BAUMGÄRTNER[7] ausgerechnet wurden, zusammen:

Tabelle 6: Neutronenaktivierungsdaten

Element	Verbindung	Einwaage [mg]	Nuklid	Aktivität [mCi]
Lanthan	La_2O_3	0,76	La-140	50
Cer	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	801,0	Ce-141, -143	50
Praseodym	Pr_6O_{11}	9,48	Pr-142	100
Neodym	Nd_2O_3	30,7	Nd-147, -149	100

Fortsetzung Tabelle 6:

Element	Verbindung	Einwaage [mg]	Nuklid	Aktivität [mCi]
Samarium	$Sm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	0,2	Sm-151, -153	100
Europium	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	1,8	Eu-154	10 (20 d)
Gadolinium	Gd_2O_3	12,32	Gd-159	50
Terbium	TbO_x (x=1,5-2)	93,5	Tb-160	100
Dysprosium	Dy_2O_3	11,87	Dy-165	50
Holmium	Ho_2O_3	0,155	Ho-166	50
Erbium	Er_2O_3	25,9	Er-169, -171	50
Thulium	Tm_2O_3	1,65	Tm-17o	10 (20 d)
Ytterbium	Yb_2O_3	0,32	Yb-175	50
Lutetium	Lu_2O_3	0,144	Lu-176, -177	100

Neutronenfluß $\Phi = 10^{14} cm^{-2} s^{-1}$

Abklingzeit 24 h

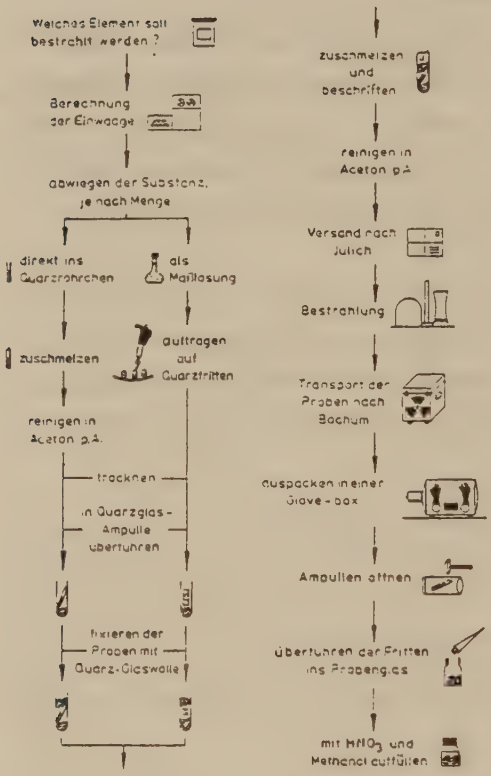
Der Einfluß von Neutronenflußgradienten wurde ausgeglichen durch Bestrahlung der Proben unter Rotation.

4.2. Technik und Probenbereitung

Zur Aktivierung von bekannten Proben wurden mehrere Arbeitswege eingeschlagen.
Die Bestrahlung von pulverförmigen Oxiden der Seltenen Erden erwies sich wegen der Kontaminationsgefahr beim Öffnen der Ampullen als ebenso ungünstig wie die Aktivierung von wasserhaltigen Nitratverbindungen, da hier durch Radiolyse Knallgas gebildet wurde.

Die Bestrahlung von Nitratlösungen, die auf Quarzfritten aufgebracht und unter Rotlicht getrocknet waren, zeigte sich als die vorteilhafteste Lösung. Abbildung 5 zeigt den eingeschlagenen Arbeitsweg.

Abb.5 : Verfahren zur Neutronenaktivierung von Lösungen und Feststoffen



4.3. Radiochemische Indizierung

Die Gewinnung von Radionukliden in Kernreaktoren erfolgt fast ausschließlich mit thermischen Neutronen. Ausgelöst werden hauptsächlich (n,γ)-Reaktionen, die im allgemeinen zu β^--aktiven Nukliden führen. Als Beispiel sei die Neutronenaktivierung einer Neodymprobe aufgeführt, die, ausgehend von den drei stabilen Isotopen Nd-146, Nd-148 und Nd-150, zu drei stabilen Isotopen des Samariums bzw. des Europiums führt:

$$^{146}Nd(n,\gamma)\ ^{147}Nd \xrightarrow[11,1\ d]{\beta^-} {}^{147}Pm \xrightarrow[2,62\ a]{\beta^-} {}^{147}Sm \qquad (5a)$$

$$^{148}Nd(n,\gamma)\ ^{149}Nd \xrightarrow[1,8\ h]{\beta^-} {}^{149}Pm \xrightarrow[53\ h]{\beta^-} {}^{149}Sm \qquad (5b)$$

$$^{150}Nd(n,\gamma)\ ^{151}Nd \xrightarrow[12\ min]{\beta^-} {}^{151}Pm \xrightarrow[28\ h]{\beta^-} {}^{151}Sm \xrightarrow[87\ a]{\beta^-} {}^{151}Eu \qquad (5c)$$

β^-- und Gamma-Strahlung werden zu qualitativen und quantitativen Auswertungsverfahren herangezogen, deren apparativer Aufbau anschließend kurz beschrieben wird.

4.3.1. Durchfluß-Szintillationsdetektor für die Säulenchromatographie

Die Indizierung erfolgte über ein Ratemeter und Spektrometer der Fa. BERTHOLD. Als Szintillationszähler diente ein CdJ-Einkristall.
Ein zweiter Säulenchromatographiestand war ausgerüstet mit einem Anthracen-Einkristall-Szintillationszähler, vor dem durch eine Halterung der Ausflußschlauch der Trennsäule fixiert war, einem Gehäuse mit passender Bleiabschirmung und einem Integrator LB 2040 der Fa. BERTHOLD.

4.3.2. Gamma-spektroskopische Aufnahmen mit Hilfe eines Ge(Li)-Detektors

Die Aufnahme von Gamma-Spektren im Bereich zwischen 50 keV und 3000 keV erfolgte durch das "Scorpio-System" der Fa. CANBERRA in Verbindung mit einem koaxialen Ge(Li)-Detektor.

Daten des Detektors:

SCHLUMBERGER, DGL 20 F

aktives Volumen	98 cm^3
Auflösung bei 100 keV	1,0 keV
bei 1332 keV	2,1 keV (Co-60-Linie)
Peak-Comption-Verhältnis	40 : 1
Ansprechwahrscheinlichkeit	18,2 % (Co-60-Linie)

Die Eichung erfolgte mit Eichpräparaten der Fa. NEW ENGLAND NUCLEAR:

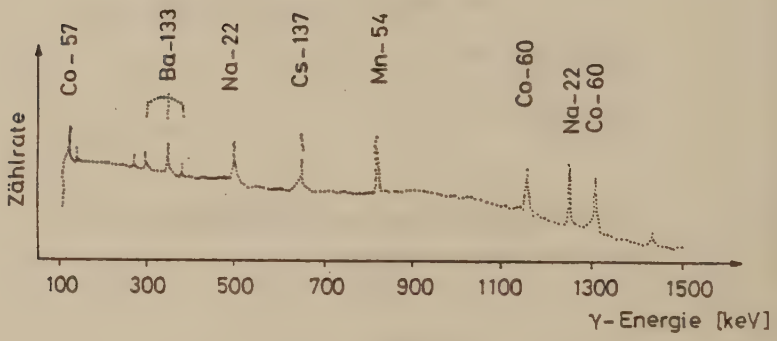
Co- 57	122,07 keV
Co- 60	1173,23 keV, 1332,51 keV
Na- 22	511,00 keV, 1274,54 keV
Mn- 54	834,81 keV,
Ba-133	302,71 keV, 355,86 keV
	383,7 keV,
Cs-137	661,62 keV

Die im "Scorpio-System" vorprogrammierte Erstellung der Eichfunktion erfolgte über ein Polynom ersten Grades.

Abbildung 6 zeigt das aufgenommene Eichspektrum.
Die Aufnahmebedingungen waren:

Meßzeit	200 s
Abstand Probe-Detektor	Direktkontakt

Abb. 6: Eichspektrum zur Eichung des Gamma-Spektrometers



Die relative Standardabweichung s(%) der gamma-spektrometrischen Zählrate x wird dargestellt als Wurzelfunktion der Zählrate:

$$s(\%) = \frac{\sqrt{x}}{x} \cdot 100 \qquad (6)$$

4.4. Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung neutronenaktivierter Elemente

Einige grundsätzliche Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Radionukliden sollten die Möglichkeiten aufzeigen, auf vielfältige Art und Weise vor und nach chromatographischen Trennungen Absolutmengen im µg- bis ng-Bereich zu ermitteln.

Für die Säulenchromatographie bot sich die Flächenmethode an, die als planimetrisches Verfahren mit rel. Standardabweichungen von ca. 10% arbeitet.
Die Empfindlichkeit des Verfahrens war abhängig von Halbwertzeiten und Neutroneneinfangquerschnitten der untersuchten Nuklide.
Mit Hilfe von Standards ergab die Gamma-Spektroskopie die direkte Korrelation zwischen Masse und Aktivität.
Als Meßgrößen wurden nebeneinander eingesetzt Nettozählraten und -zählflächen eines zu vermessenden Peaks im Gamma-Spektrum.

4.4.1. Planimetrische Verfahren in der Säulenchromatographie

Die Auswertung von Chromatogrammflächen zur quantitativen Bestimmung erfolgte durch Auszählen quadratischer Flächeneinheiten. Dazu wurde als Radionuklid Tm-170 gewählt, das sich wegen seiner Beständigkeit durch die lange Halbwertzeit $T_{1/2}$= 128,6 d anbot. Unterschiedliche Mengen aktiven Thuliums, die mit Volumina zwischen 10 und 100 µl einer 100µl-HAMILTON-Spritze auf die Säule gebracht werden konnten, wurden in Relation zu der vom Schreiber aufgezeichneten Peakfläche gesetzt.
In Tabelle 7 ist die Proportionalität zwischen Peakfläche und eingespritzter Aktivität, die relative Standardabweichung und die Anzahl der Messungen N wiedergegeben:

Tabelle 7: Mittelwert der Peakfläche, rel. Standardabweichung bei N Messungen und Volumen der aktiven Lösung Tm-170

Volumen Tm-170 [µl]	Mittelwert d. Peakfläche [mm²]	s_{rel} [%]	N
10	25	15,4	5
30	134	11,2	5
50	187	12,2	5
70	262	9,6	5
90	346	7,4	5

Gerätedaten:	Hochspannung	800	V
	Fensterlage	2000	mV
	Fensterbreite	100	mV
	Meßbereich	10^4	Imp/ min
	Zeitkonstante	50	s

Unter dieser Voraussetzung wurden Eichgeraden für Seltenerdelemente erstellt. Mit Hilfe des Zerfallsgesetzes wurden unterschiedliche Meßzeiten auf einen Zeitpunkt zurückgerechnet. 10-50µl der Stammlösungen wurden chromatographiert, der Flächeninhalt unter dem Schreibersignal vermessen und gegen die eingesetzte Masse aufgetragen. Es ergaben sich unterschiedliche Empfindlichkeiten, die wegen ihrer günstigen kernphysikalischen Eigenschaften (Einfangquerschnitt, Halbwertzeit) für Lanthan und Samarium erwartungsgemäß die größten Werte ergaben. Dies zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8: Empfindlichkeit des planimetrischen Verfahren für verschiedene chromatographierte Nuklide

Isotop	La-139	Ce-140, -142	Sm-150, -152
Empfindlichkeit [mm^2/ µg]	8,66	0,68	4,9

Die Beurteilung der Empfindlichkeit des Analysenverfahrens wurde anhand des zeitabhängigen Verhaltens der Steigung der Eichgeraden diskutiert.
Für das Element Lanthan wurde die Zeit ermittelt, in der sich der Wert der Steigung der Eichgeraden halbierte. Dies ist defintionsgemäß gleich der Halbwertzeit des vermessenen Nuklids.

Tabelle 9: Zeitabhängige Eichgeraden für La-140

Zeit nach Bestrahlunsende [h]	120	150	200
Steigung der Eichgeraden [mm^2 / µg]	8,5	4,8	1,3

Die abgelesene Halbwertzeit beträgt $T_{1/2}$= 37 h, die damit um 8% vom Literaturwert ($T_{1/2}$= 40,2 h) abweicht[7].

4.4.2. Quantitative Bestimmungen mit gamma-spektroskopischen Methoden

Die Methoden der quantitativen Erfassung von Elementen mittels Neutronenaktivierung bieten große Vorteile gegenüber Alternativverfahren. Sind die kernphysikalischen Voraussetzungen hoher Neutroneneinfangquerschnitte und kurzer Halbwertzeiten erfüllt, so können mit hochauflösenden Ge(Li)-Detektoren noch 10^{-14}-10^{-15}g von Elementen (Eu, Dy) bestimmt werden[61].

Dabei wird hauptsächlich nach der "Standardmethode" gearbeitet. Nach dieser werden bekannte Mengen des zu bestimmenden Elementes parallel mit der unbekannten Probe unter identischen Bedingungen aktiviert. Der Vergleich von gamma-spektrometrischen Meßgrößen wie Zählraten oder Zählflächen ergibt die gesuchte Spurenmenge.
Nicht anwendbar ist dieses Verfahren auf Nuklide, deren Aktivitäten rechnerisch nicht ermittelt werden können bzw. bei denen keine vergleichbaren Standards herangezogen werden können. Dieses sind insbesondere Nuklide, die bei der Spaltung von Kernbrennstoffen entstanden sind und die durch Neutronenaktivierung nicht darstellbar sind.

An dieser Stelle sind hervorzuheben die zeitlichen Vorteile und die universelle Anwendbarkeit eines weiteren Verfahrens, das in folgenden Kapiteln beschrieben werden soll. Hierzu muß das Ansprechvermögen des verwendeten Ge(Li)-Detektors bekannt sein. Eine Eichung erfolgte deswegen mit Standards verschiedener Gamma-Energien und bekannter Aktivität.

4.4.3. Die Bestimmung des Ansprechvermögens eines Ge(Li)-Detektors

Werden Spektren von Nukliden im Energiebereich von 100-2ooo keV aufgenommen, so ergibt sich aus der Vermessung von Zählraten bzw. Zählflächen unterhalb eines Peaks ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung. Für den Schluß von der Aktivität eines Radionuklids auf die vorliegende Masse muß das Ansprechvermögen des Halbleiterzählers bekannt sein. Die wahre Zählrate eines Nuklids entspricht nicht der gemessenen, da bei einem aktiven Volumen von 98 cm^3 der Ge(Li)-Kristall insbesondere hochenergetische Gamma-Quanten nicht vollständig absorbiert. Durch Verwendung der zur Verfügung stehenden Eichstandards erfolgte eine Eichung über den Energiebereich von 100-1300 keV. Das Ansprechvermögen war dabei zu ermitteln aus drei Größen:

a) Anfangsaktivität des Standardpräparates A_o

b) Abklingzeit t

c) gemessene Zählrate Z einer Gamma-Linie des Nuklids

Die Ansprechwahrscheinlichkeit wurde errechnet nach Gleichung (7):

$$W = \frac{Z}{p \cdot A_o} \cdot e^{\lambda \cdot t} \qquad (7)$$

wobei

W = Ansprechwahrscheinlichkeit

Z = Zählrate

P = Emissionswahrscheinlichkeit der betrachteten Gamma-Linie

A_o = Aktivität des Standards zur Zeit t = o

λ = Zerfallskonstante

t = Abklingzeit der Aktivität des Standards

sind. A_o läßt sich nach bekannter Beziehung errechnen:

$$A_o = A(t) \cdot e^{\lambda t} = A(t) \cdot e^{\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t} \qquad (8)$$

A(t) = Aktivität zur Meßzeit

$T_{1/2}$ = Halbwertszeit des Nuklids

Die benutzten Standards lagen zentriert in einer Graphitkugel eingebettet vor. Die Meßzeit bei Direktkontakt betrug 1 min. Tabelle 10 gibt alle Meßdaten der Standardpräparate (Fa. AMERSHAM BUCHLER) wieder.

Tabelle 10: Bestimmung des Ansprechvermögens des Halbleiterzählers

Standard-Nuklid	γ-Linie [keV]	Datum der Eichung *	A_0 *	p	$T_{1/2}$	A(t) gemessen	A(t) errechnet	$\bar{z}$	$s_{rel.}$	W	N
Co- 60	1174	17.03.1976	1,07	99,86	5,3 a	$1,122 \times 10^4$	$2,25 \times 10^4$	1876	2,31	16,72	10
	1333			99,98		$1,124 \times 10^4$		1516	2,57	13,49	10
Na- 22	511	22.03.1976	1,06	179,8	2,6 a	$7,899 \times 10^3$	$1,24 \times 10^4$	2360	2,06	29,88	10
	1275			99,94		$4,415 \times 10^3$		603	4,08	13,66	10
Cs-137	662	04.06.1976	1,06	85	30 a	$3,58 \times 10^4$	$3,58 \times 10^4$	10036	0,99	28,04	10
Co	123	02.06.1976	1,13	85,6	270 d	$8,88 \times 10^2$	$9,99 \times 10^2$	385	5,10	43,36	10
	137			10,6		$1,11 \times 10^2$		45	14,91	40,54	10
Ba-133	81	18.06.1976	1,39	32,75	10,7 a	$1,00 \times 10^4$	$3,97 \times 10^4$	4190	1,55	41,90	10
	276			7,3		$2,23 \times 10^3$		843	3,45	37,81	10
	303			18,62		$5,69 \times 10^3$		2096	2,19	36,84	10
	356			62,27		$1,91 \times 10^4$		6370	1,26	33,35	10
	384			8,84		$2,71 \times 10^3$		938	3,27	34,62	10

* = Angabe der Firma AMERSHAM BUCHLER

A_0 = Anfangsaktivität [μCi]

p = Emissionswahrscheinlichkeit [%]

A(t) = Aktivität zur Zeit der Messung [Ips]

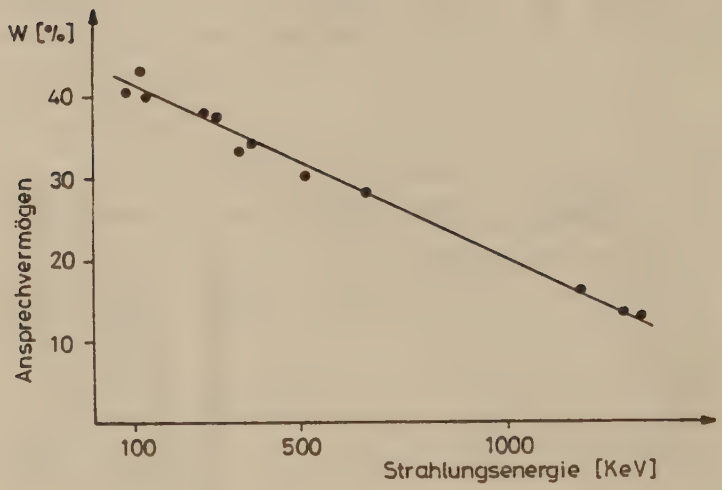
$\bar{z}$ = Mittelwert der Netto-Zählraten [Ips]

$s_{rel.}$ = relative Standardabweichung [%]

W = Ansprechvermögen [%]

In Abbildung 7 ist das Ansprechvermögen des Ge(Li)-Detektors über den Energiebereich von 100-1300 keV wiedergegeben. Dabei ist zu beachten, daß mit steigender Energie der absorbierten Quanten die Absorption im Halbleiterzähler abnimmt. Dies kommt deutlich in der linear sinkenden Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors zum Ausdruck.

Abb. 7: Ansprechvermögen des Ge(Li)-Detektors als Funktion der Strahlungsenergie



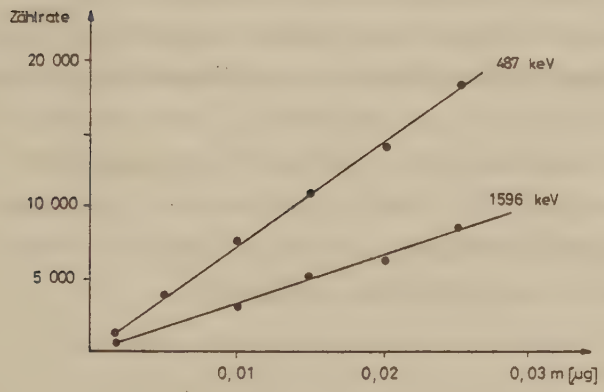
In der Praxis wirkt sich diese Energieabhängigkeit auf die Empfindlichkeit der gamma-spektrometrischen Bestimmung von Nukliden aus. La-140 besitzt im nieder- und hochenergetischen Bereich zwei Gamma-Linien, die sich zur Auswertung eignen:

E = 487 keV P = 46 %

E = 1596 keV P = 97 %

Die Erstellung von Eichgeraden erfolgte 50 Stunden nach Bestrahlungsende. Abbildung 8 zeigt die unterschiedlichen Empfindlichkeiten als Steigungen der Eichgeraden an.

Abb. 8: Empfindlichkeit der gamma-spektrometischen Bestimmung für La-140 bei verschiedenen Gamma-Energien



Die Empfindlichkeiten, d.h. die Steigungen der Eichgeraden beinhalten einen Zuwachs um den Faktor 2 bei Verminderung der Nachweisenergie:

487 keV: $7{,}2 \cdot 10^5$ Imp/min·µg
1596 keV: $3{,}4 \cdot 10^5$ Imp/min·1g

In weiteren Meßreihen konnte festgestellt werden, daß Netto-Zählfläche und Netto-Zählrate einander proportional sind. Hier wurden Messungen am Isotop Sm-153 mit der intensivsten Gamma-Linie bei 103 keV durchgeführt.

Bei der Einteilung der registrierten Gamma-Energien in die zur Verfügung stehenden 4096 Kanäle des Scorpio-Systems werden für die Einordnung eines Peaks mehrere Kanäle benötigt, die sich um den Hauptkanal der Energie des Gamma-Quants anordnen. Die Ermittlung der Netto-Zählrate erfolgte durch Ablesen der Zählrate des Peakmaximums und Subtraktion des Mittelwertes des Untergrundes aus 12 benachbarten Kanälen.
Die Netto-Zählfläche wurde durch Addition der Zählraten der Kanäle innerhalb der Peaks und Subtraktion des Untergrundmittels errechnet. Dies wurde automatisch im Scorpio-System durchgeführt.

Bei Direktkontakt und 120 Sekunden Meßzeit unterscheiden sich Netto-Zählfläche und Netto-Zählrate bei Impulsen der Größe 900 - 13500 um den mittleren Faktor

$$\overline{K} = \frac{\text{Netto-Zählfläche}}{\text{Netto-Zählrate}} = 2{,}3 \qquad (N = 14) \qquad (9)$$

Dies ermöglicht die Verwendung von beiden Meßgrößen zur quantitativen Bestimmung in der Gamma-Spektroskopie.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß zur quantitativen Erfassung von aktiven Nukliden gleichwohl planimetrische als auch gamma-spektrometrische Verfahren geeignet sind.
Wesentliche Vorteile wegen der Möglichkeit zur Absolutbestimmung bei fehlenden Standards bietet jedoch die spektroskopische Methode. Bei beiden Verfahren sind kurze Abklingzeiten von Vorteil. Die Empfindlichkeit ist bei niedrigen Nachweisenergien am größten, was bei nachfolgenden radiochemischen Untersuchungen berücksichtigt wurde.

5. KOMPLEXCHEMISCHE PARAMETER BEI DER CHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG SELTENER ERDEN

Die Trennung Seltener Erden gelingt spurenanalytisch[8,9] und auch im präparativen Maßstab[10] seit geraumer Zeit. Neben den Techniken der Ionenaustauschchromatographie und der sog. "reversed-phase"-Chromatographie bieten sich auch Verfahren wie Dünnschichtchromatographie und Extraktion an. Durch geeignete Variation äußerer Parameter lässt sich auf die Zusammensetzung der zu untersuchenden Komplexe schließen[31].

Im folgenden soll deshalb durch Vergleiche der R_f-Werte verschiedener SE und deren Abhängigkeit von der Laufmittelzusammensetzung versucht werden, Aussagen über die Natur des Transportmechanismus und die Zusammensetzung der transportierten Komplexe zu treffen.

Auch in der Säulenchromatographie und in der Extraktion von SE sind deshalb systematische Untersuchungen erforderlich, die im folgenden auch für die komplexchemischen Aufklärungen (Kap.6.) ausgewertet werden.

5.1. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen

Die aus dünnschichtchromatographischen Untersuchungen bekannten Laufmittelsysteme[8] enthalten homogene Mischungen aus Diethylether, Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat, Tetrahydrofuran und Salpetersäure.
Sieht man HDEHP als flüssigen Ionenaustauscher an, so werden bei der Reaktion eines SE-Kations im Sinne eines Ionenaustauschvorganges drei Protonen frei[37]:

$$SE^{3+} + 3\ (HDEHP)_2 \rightleftharpoons SE(H(DEHP)_2)_3 + 3\ H^+ \quad (10)$$

Die Lage des Gleichgewichtes wird mitbestimmt durch den Anteil Salpetersäure im Laufmittel.
Allgemein bewirkt eine Erhöhung des Säureanteils eine Verschiebung zur linken Seite der Reaktionsgleichung, eine Verminderung der Komplexbildung und einen verringerten Transport auf der DC-Platte. Wird der Mechanismus einer verteilungschemischen Reaktion postuliert, so muß, um die Abhängigkeit des R_f-Wertes eindeutig auf den Einfluß der Säure zurückführen zu können, die Beteiligung der Säuremolekel an der Ausbildung der stationären Phase konstant sein.
Die in Kap.6.2.4. nachgewiesene Belegung von Trägermaterialien für die Säule wurde deswegen auch quantitativ für die DC auf silanisiertem Kieselgel erfaßt (Kap.6.2.2.).

5.1.1. Einfluß der aktiven Laufmittelkomponenten HDEHP und THF

Der R_f-Wert als Ausgangsgröße für die komplexchemischen Untersuchungen(Kap.6.) wurde konzentrationsabhängig für die Laufmittelkomponenten HDEHP, THF, HNO_3 und H_2O dargestellt.
Konzentrationserhöhungen der aktiven Solventien HDEHP und THF bewirkten größere R_f-Werte für alle SE.
Dies wurde in Laufmittelsystemen aus

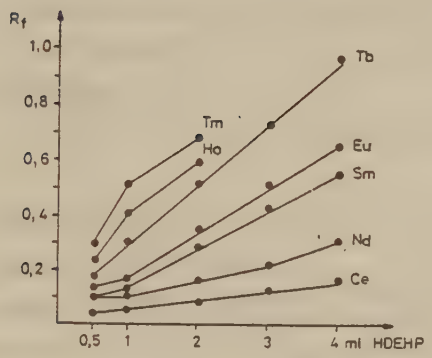
Diethylether	100 ml
HDEHP	0,5 - 4 ml
HNO_3	5 ml

und

Diethylether	100 ml
THF	20 - 80 ml
HNO_3	6 ml

festgestellt.
In Abbildung 9 ist der positive R_f-Wert-Einfluß von HDEHP dargestellt, der in abgeschwächter Form auch für den schwächeren Komplexbildner THF gilt.

Abb. 9: Abhängigkeit der R_f-Werte vom HDEHP-Gehalt des Laufmittels Diethylether/ HDEHP/ HNO_3 (100/ 0,5-4/ 5)



Die Ergebnisse wurden in Kap.6. in logarithmischer Form zur Diskussion der Reaktion von SE mit HDEHP weiterverwendet. Sie stehen mit denen früherer Arbeiten im Einklang[4].

5.1.2. R_f-Werte als Funktion von Salpetersäure- und Wassergehalt des Laufmittels

Der Einfluß der Säure auf den dünnschichtchromatographischen Transport wurde schon vielfach beschrieben[4,5]. Allgemein gilt, daß eine Erhöhung der Säurekonzentration des Laufmittels eine Verminderung der R_f-Werte mit sich bringt.

Ebenso verringerten sich die R_f-Werte der SE, wenn in größeren relativen Luftfeuchten die DC-Platten gelagert wurden oder bei größerer Feuchte chromatographiert wurde[4]. Im folgenden wurden Untersuchungen zur Wasserabhängigkeit der R_f-Werte in Bereichen geringsten Wassergehaltes durchgeführt. Da durch Mono- und Trihydratformen der Salpetersäure (65%) schon anteilmäßig Wassermolekel(35%) sich im Laufmittel befanden, wurde von rauchender Salpetersäure ausgegangen. Diese wurde dann in zunehmenden Maße mit Wasser verdünnt.

In dem Laufmittel aus

Di-isopropylether	100 ml
THF	70 ml
HNO_3	7 ml

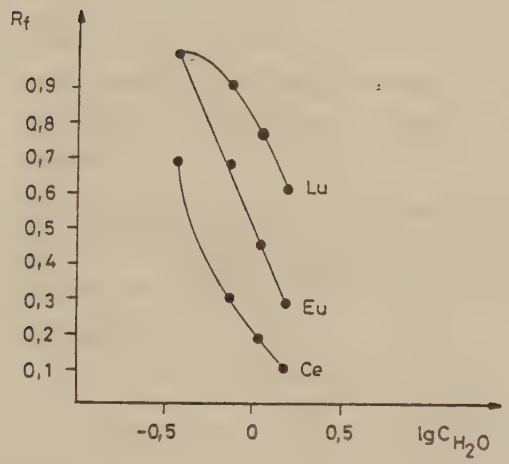
entsprachen dem Säuregehalt von 7 ml HNO_3(65%) 6,37 g HNO_3 rauchende Salpetersäure (100%) und 3,44 g H_2O.

Ausgehend von dieser Menge rauchender Salpetersäure wurden dem Laufmittel zwischen 0 und 4,60 ml Wasser hinzugefügt.

Hierin ist der Wert 6,37 g HNO_3 (100 %) + 3,44 g H_2O enthalten, der der Zusammensetzung 65%iger Salpetersäure entspricht. Er ergab die gleichen R_f-Werte wie 7 ml HNO_3 (65 %).

Abbildung 10 zeigt den Einfluß des Wassers.

Abb. 10: R_f-Werte als Funktion des Wassergehaltes im Laufmittel
Di-isopropylether/ THF/ HNO_3 (100/ 70/ 7)

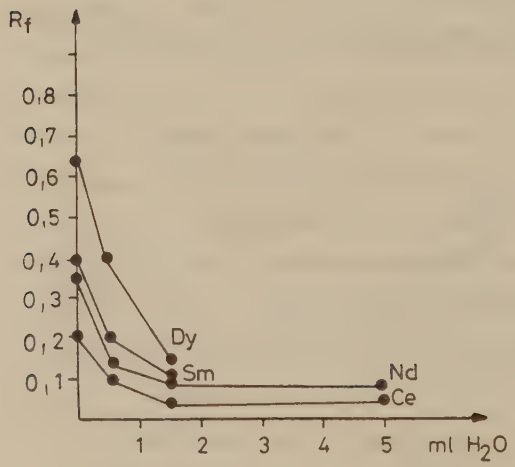


Ferner wurden zu einem Laufmittel aus

Di-isopropylether	100 ml
THF	70 ml
HNO_3 (65 %)	6 ml

bis zu 5 ml H_2O zugegeben. Auch hier nahmen die R_f-Werte für alle Elemente stetig ab.

Abb. 11: Abhängigkeit von R_f-Werten bei erhöhter Wasserzugabe



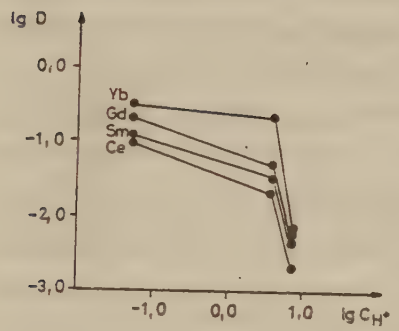
5.2. Extraktionschromatographische Untersuchungen

Extraktionsuntersuchungen dreiwertiger SE aus wässrigen, mineralsauren Lösungen geben über den Verteilungskoeffizienten D Auskunft über die Komplexbildungsstärke der zur Extraktion eingesetzten Solventien.
So lassen sich nach verschiedenen Methoden[31] durch Variation der Konzentration des Komplexbildners oder des zu extrahierenden Kations Hinweise auf die Natur und Zusammensetzung des extrahierten Komplexes erlangen.
Eingesetzt wurden Alkylphosphorsäureester wie HDEHP und TBP, die seit langer Zeit zur Extraktion Seltener Erden verwendet werden[12-17].
Technisch finden diese Solventien Anwendung im sog. PUREX-Verfahren (Plutonium recovery by extraction), d.h. bei der Aufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen[18-19].
Im folgenden werden neben den Kationen der SE auch die der Elemente Uran und Thorium untersucht. Diese liegen sechswertig als UO_2^{2+} und vierwertig als ThO^{2+} bzw. Th^{4+} vor.

5.2.1. Der Einfluß der Zusammensetzung der wässrigen Phase auf den Verteilungskoeffizienten

Im folgenden Kapitel wird der Einfluß der Säurekonzentration der wässrigen Phase auf den Verteilungskoeffizienten D der SE untersucht.
Um unterschiedliche Säurekonzentrationen zu erhalten, wurden zu 10 ml einer 1 N salpetersauren SE-Stammlösung (c_{SE}= 50 µg/ml) 0,5 bis 10 ml konzentrierte Salpetersäure gegeben, bis auf 20 ml Gesamtvolumen mit Wasser aufgefüllt und mit gleichen Volumenteilen organischer Phase in Verbindung gebracht.
Die organische Phase war eine 0,1 M THF-Lösung in Isooktan.
Die Verteilungskoeffizienten wurden für ausgewählte Elemente bestimmt. Der logarithmischen Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 12 ist zu entnehmen, daß über einen Konzentrationsbereich von zwei Zehnerpotenzen die Verteilungskoeffizienten sich nur wenig ändern, um dann bei höheren Säuregehalten stark abzufallen. Dabei sind die Trennfaktoren benachbarter Elemente bei geringer Säurestärke am größten.
Erklärbar ist dieses Verhalten durch die Annahme, daß erst bei höheren Säurekonzentrationen vermehrt Nitrationen in die Koordinationssphäre von SE-Kationen eingebaut werden. Diese hydrophilen Spezies würden die abnehmende Extraktion in die hydrophobe, organische Phase begründen können.

Abb. 12: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Säurekonzentration der wässrigen Phase



organische Phase	0,1 M THF in Isooktan
wässrige Phase	25 µg SE^{3+}/ ml x N HNO_3

Die Säureabhängigkeit in Extraktionssystemen mit sauren Organophosphorverbindungen ist bekannt[11,12]. Die Extraktion von Gadolinium mit 0,1 M HDEHP in Isooktan aus wässrigen Phasen verschiedener Säurestärke ergab, daß eine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Wasserstoffionenkonzentration in dritter Potenz vorlag. Es war daher eine Gleichgewichtsreaktion nach Gleichung 10 anzunehmen, nach der drei Protonen freigesetzt werden (siehe auch Kap.5.1.).

5.2.2. Der Einfluß der organischen Phase auf den Verteilungskoeffizienten

Die Grundlage für die Extrahierbarkeit eines Kations stellt in allen Extraktionssystemen die Hydrophobisierung der Koordinationssphäre des Ions dar.
Aus der Verdrängung von Wassermolekeln resultieren Bindungen koordinationsfähiger Atome in Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffverbindungen, die nach der Theorie von LEWIS als Säure-Base-Wechselwirkungen zu verstehen sind.
Die Stärke der Bindungen wird beeinflußt durch sterische und induktive Faktoren. So sind Einteilungen nach der Donatorstärke der LEWIS-Basen vorgenommen worden[22], die den oben genannten Gründen folgen:

$$C_2H_5OH < H_2O < NO_3^- < TBP$$

In der Reihe nehmen Basizität und Extrahierbarkeit gleicher Spezies von links nach rechts zu.
Die Komplexbildung kann sowohl über Koordination als auch über einen Ionenaustauschmechanismus erfolgen, wie diese für saure, phosphororganische Solventien bekannt ist[23].

Als Voruntersuchungen für den Einsatz gemischter Solventien, wie z.B. Kombinationen aus HDEHP und THF oder HDEHP und TBP, wurden Extraktionen durchgeführt, in denen allein die Konzentration der sauren Phosphate- in diesem Fall wurde HDBP eingesetzt- variiert wurde. Die Ergebnisse standen im Einklang mit denen früherer Arbeiten[24-26].

Die Verteilungskoeffizienten stiegen sowohl mit zunehmender Komplexbildnerkonzentration als auch in der Reihe der SE mit zunehmender Ordnungszahl. So lagen die Verteilungswerte für Cer und Lutetium bei der Extraktion mit HDBP in Isooktan aus mineralsauren Lösungen um vier Zehnerpotenzen auseinander[62].

Uran und Thorium zeigten noch größere Extrahierbarkeit, weswegen die HDBP-Konzentration weiter herabgesetzt werden mußte. Als günstig erwiesen sich dabei für Uran 0,01 M-, für Thorium 0,0009 M HDBP-Lösungen in Isooktan. Diese Abstufung war nötig, da bei den Extraktionsbedingungen für Uran die Extraktion von Thorium in die organische Phase bereits quantitativ war.
Das gleiche galt für die Extraktion von SE, die bei diesen Komplexbildnerkonzentrationen ($\leq$0,01M) nur sehr kleine Verteilungswerte aufzuweisen hatten.

5.2.3. Synergistische Effekte bei der Extraktion mit gemischten Solventien

Der Einsatz gemischter Solventien kann das Verteilungsverhalten durch Effekte wie "Synergismus" und "Antagonismus" beeinflussen. Im ersten Fall ist das Verteilungsergebnis per definitionem größer als die Summe der Extraktionen mit jeweils einem Komplexbildner, im zweiten Fall beobachtet man die gegenteilige Reaktion.

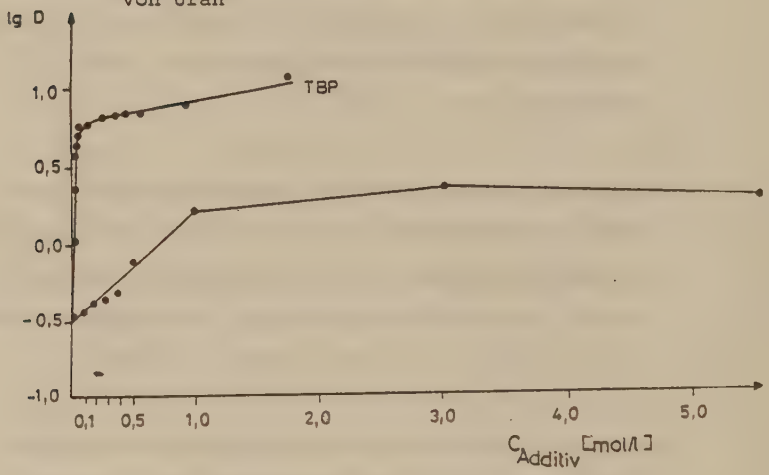
Bei der Extraktion mit HDBP erklären einfache Überlegungen die synergistische Anhebung des Extraktionsgrades in zwei Bildungsstufen:
In einer ersten Reaktion bilden HDBP-Molekel in einem Ionenaustauschmechanismus stabile Species mit den Metallkationen, angelagerte Anionen und Wassermolekel werden in einem zweiten Schritt durch Koordination hydrophober, neutraler Solventien ersetzt. Diese Hydrophobisierung und die damit verbundene Vergrößerung des Komplexes erleichtern den Übergang in die organische Phase.
Für die Extraktion des sechswertigen Uran gelang es, die Konstitution des extrahierten Komplexes aufzuklären[34]. Er wurde als achtgliedriger Chelatring dargestellt.

Bilden sich aufgrund günstiger sterischer und basischer Effekte Addukte aus beiden aktiven Solventien, so können diese Wechselwirkungen die Solvensaktivitäten herabsetzen und einen antagonistischen Effekt begründen.

Die Untersuchung synergistischer Effekte erfolgte durch die Methode der kontinuierlichen Zugabe von einem Extraktionsreagenz zu einer konstanten Menge einer sauren Organophosphorverbindung. Im folgenden werden diese Reagentien als Zusatzreagenz bezeichnet.

Bei der Extraktion von Uran wurden zu einer 0,02 M HDBP-Lösung in Isooktan der organischen Phase die Basen TBP, TBA und THF zugesetzt.
Bemerkenswert ist, daß allein ein Zusatz von 0,02 M TBP den Verteilungskoeffizienten um das Zehnfache erhöhte. Konzentrationserhöhungen von TBA und THF hatten weit weniger Einfluß auf die Extrahierbarkeit. Abbildung 13 zeigt die unterschiedlichen Einflüsse der Solventien.

Abb. 13: Synergistische Effekte zwischen HDBP und basischen Reagentien bei der Extraktion von Uran



organische Phase	10 ml 0,02 M HDBP + 10 ml Zusatzreagenz in Isooktan
wässrige Phase	50 µg UO_2^{2+}/ ml 1 N HNO_3

Bei der Extraktion von SE^{3+} wurde wegen der allgemein geringeren Extrahierbarkeit die Konzentration auf 0,2 M HDBP/ l Isooktan erhöht. Hier ähnelt die Auftragung der Verteilungskoeffizienten für die Elemente Cer, Samarium, Gadolinium und Erbium nur im Fall der Addition von THF der des Uranylkations.

Einen synergistischen Effekt zeigte THF bis zu einer Konzentration von 2 M/ l, bezogen auf das Gesamtvolumen der organischen Phase. Das Maximum bei einem Konzentrationsverhältnis zu c_{HDBP} von 1:1 kann durch einen bei der Extraktion bevorzugt gebildeten Komplex erklärt werden. In diesem wäre das Verhältnis der Solventien HDBP:THF eben 1:1.

Das Abfallen der Verteilungskoeffizienten, d.h. die antagonistische Verringerung des Extraktionsgrades bei weiterer THF-Zugabe kann dadurch erklärt werden, daß bei höheren THF-Gehalten das Gleichgewicht einer Reaktion der Art

$$HDBP + THF \rightleftharpoons HDBP \cdot THF \qquad (11)$$

auf die rechte Seite der Gleichung verschoben wird. Durch diese Adduktbildung stehen zur Komplexierung der Uranylkationen weniger Moleküle zur Verfügung. Eine verringerte Extraktion in die organische Phase ist die Folge[57].

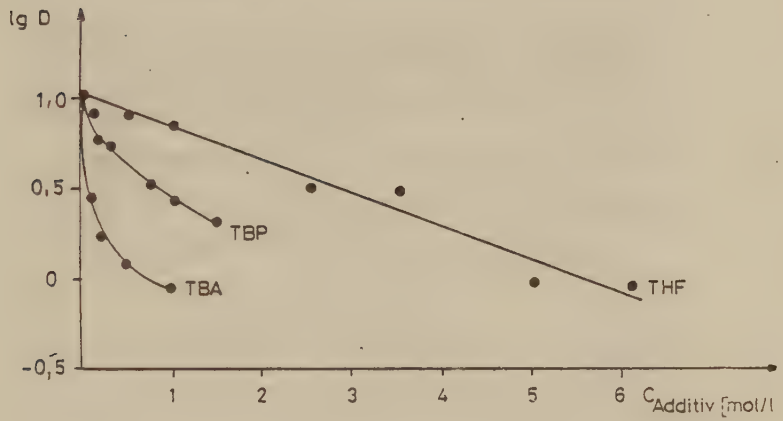
Eine Abnahme der Verteilungswerte bei Erhöhung der TBA-Konzentration war nur für kleine TBA-Konzentrationen zu messen. Die Löslichkeit von TBA in Wasser bewirkte eine Volumenzunahme der wässrigen Phase um 25% während des Extraktionsvorganges.

Das Ausfallen quartärer Ammoniumsalze bei der anschließenden photometrischen Bestimmung ließ außerdem nur eine beschränkte Zugabe von TBA zu. Die basischen Eigenschaften des Amins erklären die Fähigkeit zur Assoziation mit Phosphatmolekülen. Wie im Fall des vorher besprochenen antagonistischen Effektes bei der Zugabe von THF wird die verringerte Extraktion durch eine Adduktbildung nach Gleichung 11 erklärt.

Für die Extraktion des Thorium war nach der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten eine Lösung von 0,0009 M HDBP in Isooktan geeignet. Die Verteilungsrate betrug lg D= 1,02.
Alle zugesetzten Reagentien bewirkten hier eine Abnahme des Extraktionsgrades. Bei geringen Konzentrationen zeigten TBA und TBP sehr viel größere antagonistische Effekte als THF. Die Einordnung der Größe des Antagonismus folgte in der Reihenfolge der Basizität der Reagentien
TBA > TBP > THF.

In Abbildung 14 ist dies der unterschiedlichen Abnahme der Verteilungskoeffizienten bei Erhöhung der Konzentration des Zusatzreagenz zu entnehmen.

Abb. 14: Antagonistischer Effekt zwischen HDBP und basischen Reagentien bei der Extraktion von Thorium

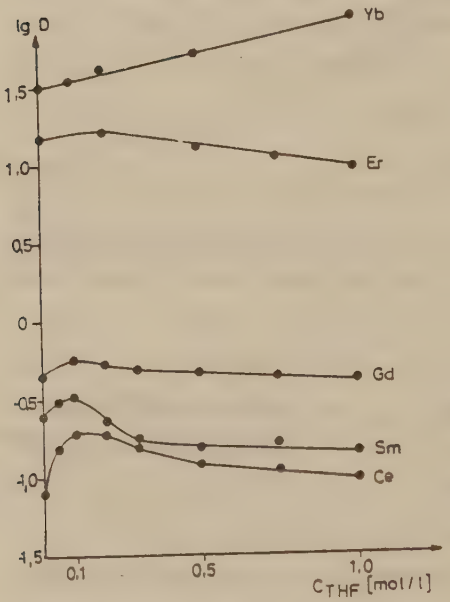


organische Phase	10 ml 0,0018 M HDBP + 10 ml Zusatzreagenz in Isooktan
wässrige Phase	50 µg Th^{4+}/ ml 1 N HNO_3

In folgenden Meßreihen sollte nun das Extraktionsverhalten der SE untersucht werden. Dabei wurde von einer 0,1 M HDBP-Lösung in Isooktan ausgegangen, der steigende Mengen an THF zugesetzt wurden.
Ein Synergismus zwischen HDBP und THF war, insbesonders für die Elemente der Ceritgruppe zu beobachten.

Das Maximum der synergistischen Anhebung war bei c_{THF} = 0,1 M festzustellen. Dieser Effekt ist in Abbildung 15 dargestellt.

Abb. 15: Synergistischer Effekt zwischen HDBP und THF bei der Extraktion von Seltenen Erden



organische Phase — 10 ml 0,2 M HDBP + 10 ml Zusatzreagenz in Isooktan

wässrige Phase — 50 µg SE^{3+}/ ml 1 N HNO_3

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde als nächstes untersucht, inwieweit sich mit einem Verteilungsschritt Uran aus der wässrigen Phase extrahieren läßt.

Hierzu wurden 20 ml von Uranyllösungen in 1 HNO_3 mit einem Gehalt von 50 µg/ ml bis 5 mg/ ml mit 20 ml 0,1 M HDBP extrahiert. Die abzenrifugierte, wässrige Phase wurde auf dem Sandbad eingedampft und in 5 ml THF aufgenommen. Hiervon wurden 10 µl auf eine DC-Platte mit silanisiertem Kieselgel aufgetragen und im Laufmittel Di-isopropylether/ THF/ HNO_3 (100/ 70/ 7) chromatographiert. Die Identifizierung erfolgte mit Neothorin und $NH_{3(g)}$.

Waren im Frontbereich des Chromatogramms nur Spuren von Uran zu erkennen, so wurde erneut eingedampft, mit 20 ml 1 N HNO_3 aufgenommen und ein weiteres Mal extrahiert.
Es konnten nach diesem Verfahren abgetrennt und nicht mehr dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden:

mit einer Extraktion	2 mg UO_2^{2+},
mit zwei Extraktionen	16 mg UO_2^{2+} und
mit drei Extraktionen	100 mg UO_2^{2+}.

Da die Sichtbarkeitsgrenze für UO_2^{2+} in der DC 0,1 µg beträgt, konnten mit diesem Verfahren Trennfaktoren von $1:10^6$ erreicht werden. Hiermit ist sicher eine gute Möglichkeit gezeigt worden, UO_2^{2+} von SE extraktiv abzutrennen. Der oben beschriebene Nachweis der Elemente erwies sich als sehr empfindliche und schnelle Methode nach der dünnschichtchromatographischen Trennung.

5.3. Säulenchromatographische Untersuchungen

Die Übertragung dünnschichtchromatographischer Ergebnisse auf Maßstäbe präparativer Trennungen legt den Übergang zu dickeren Sorbenschichten nahe. So schwierig dies innerhalb gleicher Chromatographiesysteme ist, um so schwieriger ist der Vergleich mit anderen Systemen wie z.B. der Säulenchromatographie.
Unterschiedliche Sorbentien und Aktivitäten der eingesetzten Materialien lassen allgemeine Gesetzmäßigkeiten oft ungültig werden.
Selbst bei gleicher Korngrößenverteilung des Sorptionsmittels kann die Selektivität durch den einseitigen Einsatz von Bindemitteln, Fluoreszenzindikatoren oder verschiedene Packungsdichten beeinflußt werden.
Zusammensetzung und Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase nehmen bei der aufsteigenden Dünnschichtchromatographie zur Front hin ab, während in der Säulenchromatographie das Verhältnis zwischen beiden Phasen und Durchfluß konstant sind. Die Gleichgewichtsbedingungen müssen demnach für beide Systeme nicht identisch sein.

Gute Trennergebnisse für SE zeigten DC-Platten mit silanisiertem Kieselgel[4].
Dieses Trägermaterial ist für die Säulenchromatographie käuflich nicht erhältlich. Versuche, Kieselgel 60 in Säulen mit Gemischen aus Dichlordimethylsilan/ Methanol in verschiedenen Verhältnissen (1:1 - 1:10) selbst zu silanisieren, schlugen fehl. Der große Umsetzungsgrad der Reaktion führte zu einer so starken Hydrophobisierung des Trägermaterials, daß alle eingesetzten SE mit der Front liefen. Systematische Untersuchungen führten zu neuen Trägermaterialien. Darüber soll im nächsten Kapitel berichtet werden.

5.3.1. Vergleichende Untersuchungen von Säulenmaterialien

Für die Auswahl eines geeigneten Sorptionsmittels für die Säulenchromatographie der SE standen hauptsächlich vier Substanzen zur Verfügung:

a) Aluminiumoxid

b) Kieselgel

c) Kieselgel, silanisiert

d) Cellulose

Neben den chemischen Unterschieden untereinander konnten gleiche Materialien sehr wohl differenziert werden nach Größen wie Aktivitätsstufe, spezifischer Oberfläche, Korngröße und Porendurchmesser. Druck- und Abriebfestigkeit, gleichmäßige Korngestalt und chemische Indifferenz gegenüber der mobilen Phase konnten bei fast allen Trägermaterialien vorausgesetzt werden. Nur Aluminiumoxid zeigte sich indifferent gegenüber Salpetersäure.
Zu vergleichenden Untersuchungen der Sorptionsmittel a) - d) war eine gleichbleibend gute Packungsqualität zu fordern. Mit der in dieser Arbeit entwickelten Trockenfülltechnik wurden sehr gut reproduzierbare Ergebnisse erbracht.

5.3.1.1. Durchführung der Versuche: Füllverfahren und Detektion

Neben selbstgefüllten Säulen wurden in dieser Arbeit Fertigsäulen der Fa. MERCK verwendet. Bei einer Länge von 240 mm und einem Innendurchmesser von 10 mm enthalten sie Kieselgel mit einem Porendurchmesser von 60 Å und einer Korngrößenverteilung von 40 - 63 µm.
Gleicher Innendurchmesser, jedoch mit 320 mm größere Füllhöhe hatten die Glaskörper der selbstgefüllten Säulen. Homogene Säulenfüllungen wurden durch den Einsatz eines Vibrationsmischgerätes erreicht. Bei einer Füllgeschwindigkeit von ca. 25 mg/s (bezogen auf Kieselgel 60) war die gesamte Säulenfüllung nach zehn Minuten abgeschlossen.
Für den Vergleich der chromatographischen Eigenschaften diente als Bezug ein Laufmittel, bestehend aus:

Diethylether	100 ml
THF	20 ml
Salpetersäure	5 ml

Durch die Anhebung des Vorratsgefäßes auf 1,5 m über Säulenanfang wurde ein hydrostatischer Druck erreicht, der Durchflußgeschwindigkeiten bis 2,8 ml/min erlaubt.

Über einen Dreiwegehahn wurden jeweils 2o µl von 0,1 M Lösungen der Seltenen Erden Cer, Samarium und Erbium

eingespritzt. Als Lösungsmittel diente Methanol/ Salpetersäure im Verhältnis 1:1.
Das Säuleneluat wurde fraktioniert aufgefangen. In Reagenzgläsern eines Fraktionssammlers wurden danach die exemplarisch eingesetzten vier Elemente direkt nachgewiesen. Dazu wurden jeweils 3 ml einer Indikatorlösung, bestehend aus
100 ml 0,1% Neothorin in Wasser und
900 ml 1 M Triethanolamin in Wasser,
vorgelegt. Der Farbumschlag von rot nach violett bei Anwesenheit von SE erfolgte bis zur Sichtbarkeitsgrenze von 0,5 µg SE^{3+}/ ml Eluat.

5.3.1.2. Reproduzierbarkeit der Säulenfülltechnik

Die Reproduzierbarkeit der Säulenfülltechnik wurde im folgenden überprüft. Als Sorptionsmittel wurde exemplarisch Kieselgel 60 mit einer Korngrößenverteilung von 0,063 - 0,200 mm gewählt.
Es wurden zehn Säulen gefüllt. Die Retentionszeiten der Elemente Cer, Samarium und Erbium im Laufmittel Diethylether/ THF/ HNO_3 (100/ 20/ 5) sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Standardabweichungen der Retentionszeiten bei N = 10 Säulen

Element	mittlere Retentionszeit [min]	Standardabweichung [min]	rel. Standardabweichung [%]
Ce	83,8	4,15	4,95
Sm	48,3	1,98	4,11
Er	28,2	0,88	3,12

Als Vergleich hierzu dienten zehn Einzelmessungen auf einer Säule. Dazu wurden auf einer der oben benutzten Säulen die Elemente Cer, Samarium und Erbium zehnmal aufgetragen und chromatographiert.

Die Retentionszeiten sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12: Standardabweichungen der Retentionszeiten bei N = 10 Messungen auf einer Säule

Element	mittlere Retentionszeit [min]	Standard-abweichung [min]	rel. Standard-abweichung [%]
Ce	82.95	3,80	4,57
Sm	48,3	2,12	4,41
Er	28,2	1,24	4,32

Die Übereinstimmung der ermittelten Standardabweichungen wurde mittels eines t-Tests festgestellt. Das Füllverfahren diente auch in folgenden, systematischen Untersuchungen an verschiedenen Sorbentien.

5.3.1.3. Aluminiumoxid, Kieselgel, silanisiertes Kieselgel und Cellulose als Trägermaterialien

In weiteren notwendigen, systematischen Versuchsreihen wurde Aluminiumoxid 90, aktiv, neutral, gewählt. Nach BROCKMANN besitzt es die Aktivitätsstufe I. Das eingesetzte Material hatte eine mittlere Korngröße von 50 µm.
Bei Durchflußgeschwindigkeiten von 1,15 ml/ min ergaben sich sehr hohe Retentionszeiten für die eingesetzten SE Cer, Samarium und Erbium. Als Laufmittel diente Diethylether/ THF/ HNO_3 (100/ 20/ 5). Retentionszeiten, Basisbreiten und HETP-Werte sind in Tabelle 13 zusammengefaßt:

Tabelle 13: Retentionszeiten, Basisbreiten und HETP-Werte einer Aluminiumoxidsäule

Element	Retentionszeit [min]	Basisbreite [min]	HETP-Wert [mm]
Ce	1840	340	0,68
Sm	498	123	1,22
Er	87,5	27	1,90

Durch die starke Bandenverbreiterung beim Element Cer war ein Nachweis im Eluat durch zu hohe Verdünnung nicht mehr möglich. Deshalb wurden Fraktionen auf dem Sandbad eingedampft, mit konz. Salpetersäure aufgenommen und anschließend dünnschichtchromatographisch untersucht (siehe Kap.3.1.). Die Indizierung erfolgte mit Neothorin und $NH_{3(g)}$.
Es wurde versucht, die Trennung der SE auf einer mit Aluminiumoxid gefüllten Säule zu optimieren. Eine Erhöhung des THF-Gehalts im Laufmittel auf 70 ml führte zwar zu einer deutlichen Analysenzeitverkürzung, brachte jedoch bei gleichzeitiger Verschlechterung von Trennstufenhöhe und Auflösung keine Trennverbesserung. Der Durchfluß stieg auf 2,8 ml/ min.

Im folgenden wurde Kieselgel 60 untersucht. Es war in der Aktivitätsstufe II - III nach BROCKMANN einzuordnen. Die Korngrößenverteilung war 63 - 200 µm. Die Packungsdichte erlaubte einen maximalen Durchfluß von 1,55 ml/ min. Für die Retentionszeiten der Elemente Cer, Samarium und Erbium im Laufmittel Diethylether/ THF/ HNO_3 (100/ 20/ 5) ergaben sich folgende Werte.

Tabelle 14: Retentionszeiten, Basisbreiten und HETP-Werte einer Kieselgel 60-Säule

Element	Retentionszeit [min]	Basisbreite [min]	HETP-Wert [mm]
Ce	82,95	24,5	1,74
Sm	48,3	14,7	1,85
Er	28,2	10,3	2,67

Die hier erzielten Ergebnisse wurden mit denen einer Aluminiumoxidsäule verglichen. Es ergaben sich bedeutend kürzere Analysenzeiten für alle Elemente. Auch die Trennstufenzahlen waren geringer.

Silanisiertes Kieselgel wurde als Sorptionsmittel für die Säulenchromatographie untersucht. Die Korngrößenverteilung war 63 - 200 µm, der Porendurchmesser 60 Å. Es wurde eine maximale Durchflußgeschwindigkeit von 1,1 ml/ min erreicht.
Eine Trennung der Elemente Cer, Samarium und Erbium konnte nicht erreicht werden. Alle eingesetzten SE wurden in den ersten Fraktionen des Eluats nachgewiesen.
Die dünnschichtchromatographische Auswertung der SE-haltigen Fraktionen zeigte jedoch, daß zu Beginn der Elution nur Erbium, im folgenden Erbium, Samarium und Cer und am Ende nur Cer eluiert worden war. Veränderungen der Laufmittelzusammensetzung erbrachten keine Trennverbesserungen.

Cellulose als Sorptionsmittel zeigte dem silanisierten Kieselgel entgegengesetzte Eigenschaften. Hier konnte bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1,25 ml/ min selbst nach 400 min das Element Erbium noch nicht im Eluat nachgewiesen werden. In diesem Fall wurde auf eine Variation des Laufmittels und weitergehende Untersuchungen verzichtet.

5.3.1.4. Trennvermögen selbstgefüllter Säulen in Abhängigkeit von Porendurchmesser und spezifischer Oberfläche

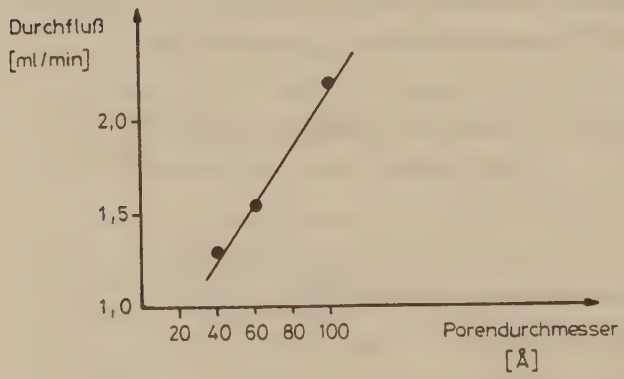
Bei gleichem Säulenmaterial mit identischer Korngrößenverteilung ergibt sich die Möglichkeit, Trennleistungen durch Variation von Porendurchmesser bzw. spezifischer Oberfläche zu optimieren. Hochdruckflüssigkeitschromatographische Untersuchungen liegen auf diesem Gebiet der Trennung Seltener Erden bereits vor[5]. Daten über die Porenstruktur verschiedener Kieselgeltypen für die Niederdruckchromatographie[39] sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15: Spezifische Daten in Abhängigkeit von der Porenstruktur von Kieselgel 40 - 100

	Kieselgel		
	40	60	100
Porendurchmesser [Å]	40	60	100
Spezifische Oberfläche [m^2 / g]	650	500	400
Porenvolumen [ml/ g]	0,65	0,76	1,00

Verbunden mit der Erhöhung der spezifischen Oberfläche ist ein verstärkter Austausch von Seltenerdkationen zwischen stationärer und mobiler Phase. Hieraus resultiert eine Vergrößerung aller Retentionszeiten, obwohl mit größerem Porenvolumen die Durchflußgeschwindigkeit linear ansteigt.
Veranschaulicht wird dies in Abbildung 11:

Abb. 16: Durchflußgeschwindigkeit als Funktion des Porendurchmessers
Sorbens: Kieselgel 40 - 100



Die Auswertung aller Chromatogramme zeigte eine Abnahme der Trennstufenhöhe bei Cer (HETP: 1,89 - 1,07 mm), Samarium (HETP: 2,26 - 1,54 mm) und Erbium (HETP: 2,81 - 2,11 mm) mit fallendem Porendurchmesser.

Die große Auflösung zwischen Cer- und Samarium-Peak (R = 3,11) bei Verwendung einer Kieselgel 40-Säule legt nahe, daß auch die dazwischenliegenden Elemente getrennt werden können.

Weitaus bessere Trennergebnisse sollten jedoch Fertigsäulen der Fa. MERCK zeigen. Diese waren mit Kieselgel 60 gefüllt. Durch umfangreiche Meßreihen konnten vergleichende Aussagen über die Qualität und Trenngüte der mit Kieselgel 60 selbstgefüllten Säulen getroffen werden.

5.3.1.5. Trennergebnisse auf einer Fertigsäule Lobar A mit Kieselgel 60

Trotz guter, reproduzierbarer Ergebnisse bei der Herstellung selbstgefüllter Säulen erwies sich der Einsatz von Lobar A-Fertigsäulen als günstigste Lösung für die chromatographische Trennung Seltener Erden.

Der Einsatz maschineller Fertigungsmethoden ermöglicht höhere Packungsdichten. Bei einer Füllhöhe von 220 mm ergaben sich bei Verwendung des gleichen Laufmittels und gleicher aufgetragener Substanzlösung daher kleinere Retentionszeiten und theoretische Bodenhöhen bei besserer Auflösung.

Tabelle 16 faßt die Retentionszeiten, Basisbreiten und theoretische Bodenhöhen bei der Elution der SE Cer, Samarium und Erbium zusammen. Chromatographiert wurde wieder in dem Laufmittelsystem Diethylether/ THF/ HNO_3 (100/ 20/ 5).

Tabelle 16: Retentionszeiten, Basisbreiten und theoretische Bodenhöhen einer Fertigsäule Typ Lobar A, Kieselgel 60

Element	Retentionszeit t_R [min]	Basisbreite W [min]	Trennstufenzahl N	HETP [mm]
Er	37,5	9	277,8	0,79
Sm	64,5	15	295,8	0,75
Ce	94,5	21	324,0	0,68

Nachfolgende Versuche wurden deshalb auf diesem Säulentyp vorgenommen. Die Trennleistung konnte wesentlich erhöht werden durch Hintereinanderschaltung von zwei Säulen. Diese Verdoppelung der Trennstrecke ist jedoch ausdrücklich vermerkt.

5.3.2. Einfluß des Eluens auf die Retentionszeit t_R

Unter gleichbleibenden, äußeren Bedingungen wurde die Abhängigkeit der Retentionszeiten von allen Laufmittelkomponenten untersucht Die Retentionen werden dargestellt als Funktion der Konzentration von

a) Tetrahydrofuran
b) Bis-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure
c) Salpetersäure
d) Wasser

Als Hauptkomponente des Laufmittelsystems diente in allen Fällen Diethylether, der gegenüber Di-isopropylether niedrigere Viskosität aufwies und höhere Durchflußgeschwindigkeiten erlaubte.
Dies erwies sich als vorteilhaft wegen kurzer Analysenzeiten.
Weiterhin wird diskutiert werden, warum dem Ether nicht nur die Rolle eines Verdünnungsmittels für die aktiven Komplexbildner zugeschrieben wird. Seine komplexierenden Eigenschaften werden in Kap. 6. beschrieben.

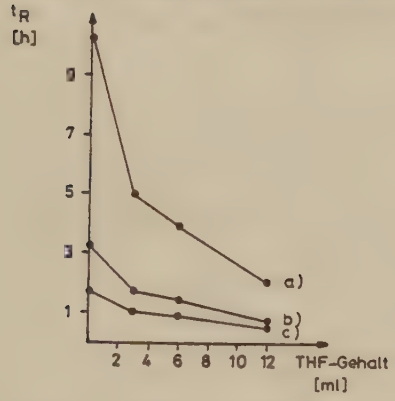
5.3.2.1. Retentionszeiten als Funktion der THF-Konzentration

Die schwache Base Tetrahydrofuran wurde in dem Laufmittelsystem

Diethylether	100 ml
HNO_3	3 ml
THF	0-12 ml

variiert. Folgender Abbildung 17 ist zu entnehmen, daß mit steigendem THF-Gehalt des Laufmittels die Retentionszeiten für alle untersuchten SE abnehmen. Dabei werden die Retentionszeitunterschiede zwischen Cer und Europium geringer als die zwischen Europium und Lutetium. Die Analysenzeit kann beträchtlich von zehn auf drei Stunden verkürzt werden.

Abb. 17: Retentionszeiten als Funktion des THF-Gehaltes



Säule: 1 Lobar A, Kieselgel 60

Nuklide: a) Ce-139, Ce-141, Ce-143

b) Eu-154

c) Lu-176, Lu-177

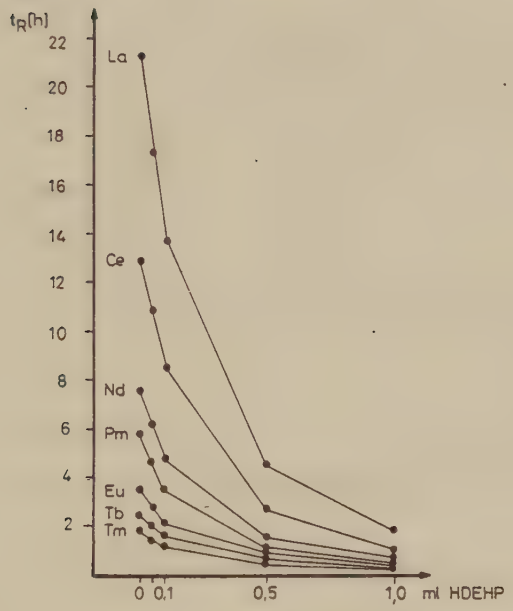
5.3.2.2. HDEHP als aktive Komponente

Phosphorsäureester stellen bedeutend stärkere Komplexbildner dar als Ether. Eine Zugabe von 1 ml HDEHP zum Laufmittel kann z.B. für Lanthan eine Retentionszeitverkürzung von 20 Stunden mit sich bringen.
Um vertretbar kurze Analysenzeiten zu erreichen, ist daher bei konstantem Säuregehalt des Laufmittels der Konzentrationsbereich von HDEHP eingeschränkt. In folgenden Untersuchungen wurde deshalb HDEHP nur in einem Bereich von 0-1 ml variiert.
Abbildung 18 zeigt deutlich die Verminderung der Retentionszeiten, die wie bei dem cyclischen Ether THF sich auf die leichteren SE mehr auswirkt.
Das Laufmittelsystem bestand aus:

Diethylether	100 ml
HDEHP	0-1 ml
HNO_3	3 ml

Die Detektion erfolgte radiochemisch.

Abb. 18: Retentionszeiten als Funktion des HDEHP-Gehaltes des Laufmittels Diethylether/ HDEHP/ HNO_3 (100/ 0-1/ 3)

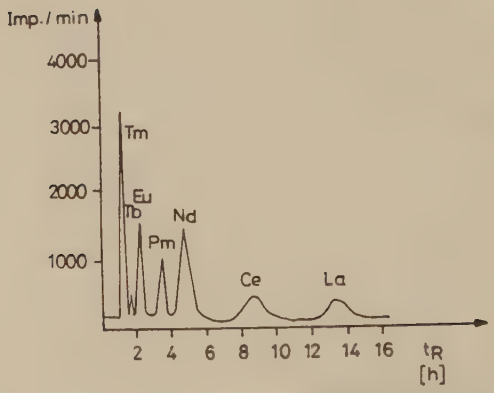


Säule: 1 Lobar A, Kieselgel 60

Nuklide der Elemente Lanthan, Cer, Neodym, Promethium, Europium, Terbium und Thulium

Die Trennung von sieben Elementen ist bei einer Gesamtanalysendauer von 15 Stunden in Abbildung 19 dargestellt.

Abb. 19: Trennung von sieben Elementen auf einer Fertigsäule Lobar A, Kieselgel 60



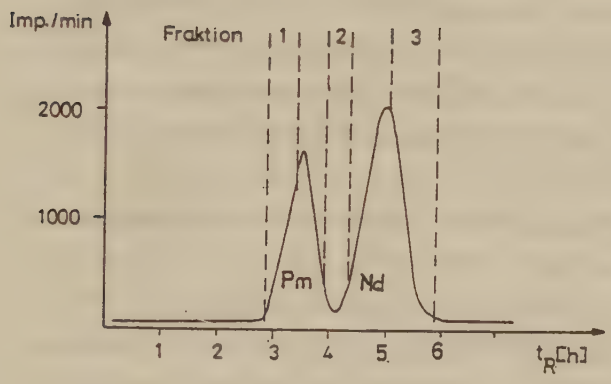
Säule: 1 Lobar A, Kieselgel 60

Laufmittel: Diethylether/ HDEHP/ HNO_3 (100/ 0,1/ 3)

Nuklide der Elemente Lanthan, Cer, Neodym, Promethium, Europium, Terbium und Thulium

Getrennt wurden mit einer Auflösung von R = 1,13 das Mutter-Tochter-Nuklidpaar Neodym-Promethium. Abbildung 20 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des Chromatogramms und eine neue Möglichkeit zur trägerfreien Darstellung von Promethiumisotopen[59].

Abb. 20: Einteilung der Neodym-Promethium-Fraktionen



Die Fraktionierung und gamma-spektroskopische Untersuchung ergab folgende Daten:

Tabelle 17: Trennung Neodym-Promethium

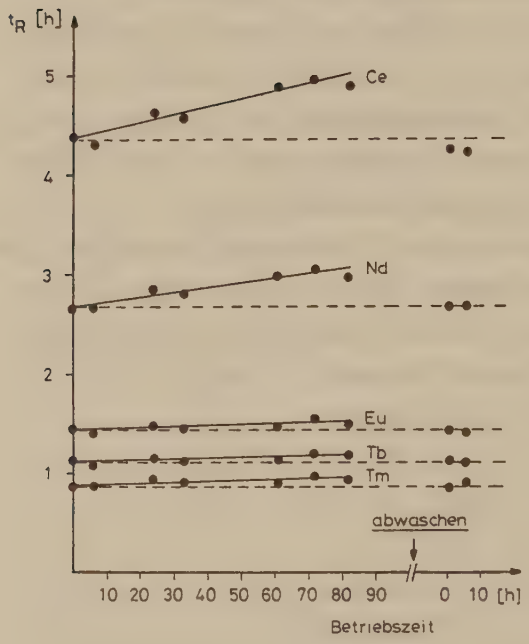
Fraktionsnummer	Gamma-Energie [keV]	Nuklid
1	286,0	Pm-149
	580,3	
	168,2	Pm-151
	34o,1	
3	91,7	Nd-147
	319,5	
	530,1	
2	Energien der Fraktionen 1 und 2	Nuklide der Fraktionen 1 und 2

Mit dieser Methode ist also eine einfache Möglichkeit gegeben, schnell Promethium trägerfrei von bestrahltem Neodym abzutrennen und zu isolieren. Dies ist bemerkenswert, da in den Fraktionen 1 und 3 keine Strahlung von Isotopen benachbarter Elemente gammaspektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Bei durchgehendem Betrieb an einer Säule innerhalb von vier Tagen wurde ein langsames Abfallen der Retentionszeiten aller Elemente beobachtet.
Eine vermutete Belegung des Trägermaterials mit HDEHP, wie sie in der Technik der "reversed-phase"-Chromatographie bewußt angewendet wird, konnte IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.
Zur Untersuchung dieses Phänomens wurden deshalb folgende Wege eingeschlagen. Ohne SE auf die Säule aufzutragen wurde mit Laufmitteln ohne HDEHP (Diethylether/ HDEHP/ HNO_3 im Verhältnis 100/ -/ 5) eluiert. Nach 12 Stunden dieses als Abwaschprozeß bezeichneten Vorganges wurden Retentionszeiten wie zu Beginn der Versuche erreicht. Dies wurde bei Versuchen mit HDEHP-Gehalten des Laufmittels von 1,5 ml einer 1-molaren Lösung in Diethylether festgestellt.

Um den Ansprüchen auf Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten gerecht zu werden, wurde für die nachfolgenden Versuche der HDEHP-Gehalt auf 0,5 ml gesenkt. Hierdurch wurden Retentionszeiten mit sehr geringen Standardabweichungen ermöglicht.
Durch die Verminderung des aktiven Komlexbildners im Laufmittel stiegen jedoch die Retentionszeiten. Dies wurde ausgeglichen durch eine gleichzeitige Herabsetzung des Säurekonzentration, die ja bekanntlich retentionszeitverkürzend wirkt.
Abbildung 21 stellt die über einen Zeitraum von vier Tagen verglichenen Elutionszeiten für die Elemente Cer, Neodym, Europium, Terbium und Thulium dar.
Der Fluß betrug 1 ml/ min.

Abb. 21: Vergrößerung der Retentionszeiten bei hohen HDEHP-Gehalten im Laufmittel Diethylether/ HDEHP (1 M)/ HNO_3 (100/ 1,5/ 5)



Der Vorgang des Abwaschens der Säule erfolgte hier mit dem Laufmittel Diethylether/ HNO_3 (100/ 5).

5.3.2.3. Variation des Salpetersäuregehaltes

Die Erhöhung der Salpetersäurekonzentration führt nicht nur zu unterschiedlichen Retentionszeiten aufgrund komplexchemischer Veränderungen, sie bewirkt gleichzeitig eine Verminderung der Durchflußgeschwindigkeit durch Viskositätszunahme des Eluens. Tabelle 18 zeigt diesen Einfluß.

Tabelle 18: Änderung der Durchflußgeschwindigkeit mit steigendem Säuregehalt

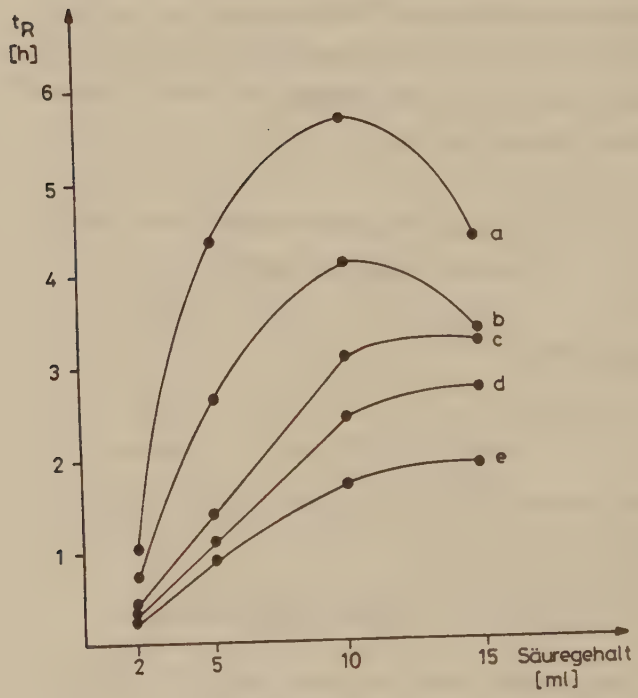
Salpetersäure [ml]	2	5	10	15
Fluß [ml/min]	1,26	1,05	0,82	0,64

In dem Laufmittel

Diethylether	100 ml
HDEHP (1 M)	1,5 ml
HNO_3	2 - 15 ml

wird eine Retentionszeitzunahme bis 10 ml Säure beobachtet. Danach sinken die Retentionszeiten, wobei der Einfluß auf die leichten Elemente am größten ist. Abbildung 22 zeigt das Retentionszeitverhalten für fünf Elemente zwischen Cer und Thulium.

Abb. 22: Retentionszeiten als Funktion der Säurekonzentration im Laufmittel Diethylether/ HDEHP/ HNO_3 (100/1,5(1M)/0-15)

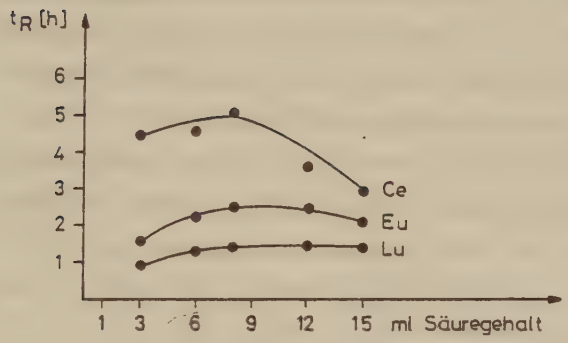


Säule: 1 Lobar A, Kieselgel 60

Nuklide: a) Ce-141, -143
b) Nd-147, -149
c) Eu-154, -156
d) Tb-160, -161
e) Tm-170

THF-haltige Laufmittel zeigten ein ähnliches Verhalten, jedoch war die Retentionszeitverkürzung bei höheren Säuregehalten nicht so ausgeprägt (Abb. 23).

Abb. 23: Retentionszeiten als Funktion der Säurekonzentration im Laufmittel
Diethylether/ THF/ HNO_3 (100/ 3/ 3-15)



Säule: 1 Lobar A, Kieselgel 60
Nuklide: Ce-141, Eu-154, Lu-176

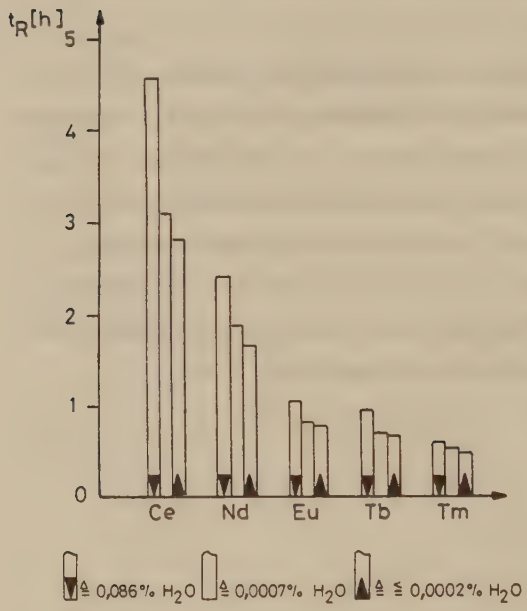
Dies kann so gedeutet werden, daß in diesem Säurebereich anionische Nitratkomplexe, insbesonders bei den Ceriterden, gebildet werden. Dies wird später bestätigt werden (Kap.6.) und ist auch aus früheren Arbeiten bekannt[48,49].

Da der Gehalt an stationär gebundener Salpetersäure annähernd konstant ist (siehe auch die komplexchemischen Untersuchungen für die Dünnschicht- und Säulenchromatographie), wird die mobile, organische Phase bei hohen Säurekonzentrationen mehr HNO_3-Molekel enthalten als bei niedrigen.
Damit verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktionen von SE, die aus einem stationär gebundenen Zustand in den Bereich der mobilen Phase übergehen. Dies ist anzunehmen, da an diesen Gleichgewichtsreaktionen Salpetersäuremolekel teilnehmen.
Die Folge einer hydrophilen, mobilen Phase wäre eine verstärkte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der SE in dieser und damit eine verstärkte Elution.
Mit diesen Überlegungen kann der obige Effekt gedeutet werden.

5.3.2.4. Der Wassergehalt des Laufmittels

Trotz genauester Einhaltung der Versuchsbedingungen wurden oft unterschiedliche Retentionszeiten beobachtet. Dabei wurden insbesonders die Elemente der Ceritgruppe beeinflußt.
Wie umfangreiche Untersuchungen ergaben, lag dies an unterschiedlichen Wassergehalten des im Laufmittel vorhandenen Diethylethers. Im Laufe dieser Untersuchungen wurde deshalb der Wassergehalt im Diethylether mittels KARL FISCHER-Titration bestimmt.
In Abbildung 24 ist für die Elemente Cer, Neodym, Europium, Terbium und Thulium der unterschiedliche Einfluß des Wassers dargestellt.

Abb. 24: Einfluß des Wassergehaltes auf die Retentionszeiten im Laufmittel Diethylether/ HDEHP/ HNO_3 (100/ 0,5/ 3)



Durch Vortrocknung über Kaliumhydroxid und Resttrocknung mit metallischem Natrium wurde in weiteren Meßreihen erreicht, daß die Retentionszeiten sehr gut reproduzierbar waren.

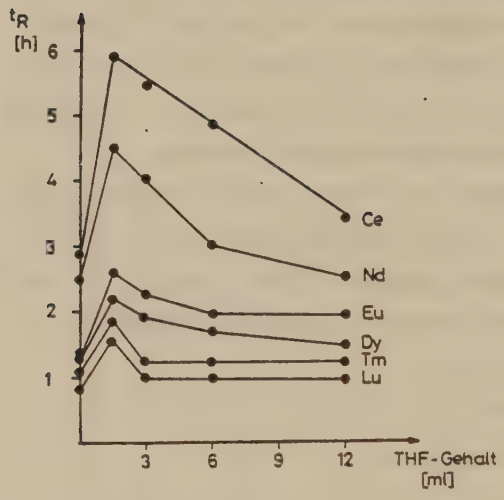
5.3.2.5. Retentionszeitverkürzungen durch Einsatz gemischter Solventien

Sowohl eine Erhöhung des THF- als auch des HDEHP-Gehaltes im Laufmittel verkürzt, wie in Kap.5.3.2. vorher beschrieben, die Retentionszeiten der SE bei der säulenchromatographischen Trennung.
Besonders durch den Einsatz gemischter Solventien, d.h. HDEHP und THF im Laufmittel, konnten optimale Trennergebnisse erhalten werden. Dabei wurden besonders die Retentionszeiten der leichten SE vermindert.
Zu dem Laufmittel

Diethylether	100	ml
HDEHP (1M)	0,5	ml
HNO_3	3	ml

wurden zwischen 0 und 12 ml THF gegeben. Selbst beim Einsatz von zwei hintereinandergeschalteten Säulen erfolgte die Elution des Cer nach ca. vier Stunden. Dies zeigt Abbildung 25. Die Detektion erfolgte wieder radiochemisch.

Abb. 25: Retentionszeitverkürzung durch Erhöhung des THF-Gehaltes im Laufmittel



Säule: 2 Fertigsäulen Lobar A, Kieselgel 60
Nuklide der Elemente Cer, Neodym, Europium, Dysprosium, Thulium und Lutetium

Wie aus Abb. 25 zu ersehen ist, ergibt sich bei einem THF-Gehalt von 1,5 ml pro 100 ml Laufmittel ein antagonistischer Effekt. Dies kann interpretiert werden durch eine anfängliche Komplexierung des aktiven Lösungsmittels HDEHP durch THF (siehe Gleichung 11).

Dadurch werden die aktiven Konzentrationen beider Komplexbildner herabgesetzt. Die Folge ist das beobachtete Ansteigen der Retentionszeiten.
Bemerkenswert ist bei erhöhter THF-Zugabe die Abnahme der Elutionszeit. Diese wird schwach für die Elemente Dysprosium bis Lutetium festgestellt und ist groß für die Elemente Cer bis Europium.
Dies kann gedeutet werden durch eine erst bei höheren THF-Konzentrationen einsetzende Koordination von THF-Molekeln in den SE-HDEHP-Komplex.
Die Anwendung dieser synergistisch wirkenden Laufmittelkombination auf die Trennung aller SE wird in Kap.7.1. beschrieben.

5.3.3. Diskussion der Trägermaterialien und der Eluenszusammensetzung

Um eine optimale Trennung der SE mittels Säulenchromatographie zu erreichen, wurde die Zusammensetzung der Laufmittel und die Auswahl der Trägermaterialien im Hinblick auf Auflösung und HETP-Werte optimiert.

Bedeutend dichtere und homogenere Packungen als selbstgefüllte Säulen sie ergaben zeigten Fertigsäulen, Kieselgel 60 der Fa. MERCK. Dies kann jedoch nur durch den Einsatz maschineller Fertigungsmethoden erreicht werden.

Wegen unterschiedlicher Wassergehalte der eingesetzten Ether ergaben sich schwankende Retentionszeiten. Durch mehrstufiges Trocknen wurden gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Bei der Verwendung von einer Fertigsäule konnten die Elemente Lanthan, Cer, Neodym, Promethium, Europium, Terbium und Thulium getrennt werden.

Durch den Einsatz von Laufmitteln mit einer maximalen HDEHP-Konzentration von 0,5 ml pro 100 ml Laufmittel konnte die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten erheblich verbessert werden.

Ebenso konnte das Verfahren durch den Einsatz gemischter Solventien optimiert werden. Bei gleichzeitiger Verbesserung der Trenngüte konnten die Retentionszeiten herabgesetzt werden, was besonders für eine praktische Anwendung von Vorteil ist. Die Optimierung der Laufmittel erübrigte damit die aufwendige Gradientenelution. Die besten Trennergebnisse zeigten Laufmittel mit HNO_3-Gehalten zwischen 3 und 6 ml.

6. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR AUFKLÄRUNG DER KOMPLEXSTRUKTUR UND DES TRANSPORTMECHANISMUS

Die experimentellen Ergebnisse der in Kap. 5. beschriebenen Untersuchungen legen die Vermutung nahe, daß der Transport und die Trennung der SE auf Platte und Säule durch einen verteilungsmechanistischen Prozess zustande kommen.
Dessen Nachweis soll durch die quantitative Beschreibung der Belegung des Sorbensmaterials mit einer salpetersauren Phase, sowohl in der Dünnschicht- als auch für die Säulenchromatographie, erfolgen.

Die Komplexbildung in der mobilen Phase, die nicht nur die aktiven Komponenten mit koordinationsfähigen Sauerstoffatomen betrifft, wird auch als Funktion der Säurekonzentration des Laufmittels betrachtet und unter diesem Aspekt diskutiert.

Mit der Gesamtheit der Ergebnisse unter der Annahme einer maximalen Koordinationszahl können so neue Vorschläge zur Struktur- und Mechanismusaufklärung unterbreitet werden.

6.1. Verfahren zur Bestimmung der Komplexstruktur

Verteilungsreaktionen auf Dünnschichtträgern oder Säulenmaterialien werden ebenso wie in der Extraktionschromatographie bestimmt durch das Zusammenwirken verschiedener Einzelgleichgewichte. Der quantitativen Erfassung einer gemeinsamen Gleichgewichtskonstanten stehen unbekannte Aktivitäten der Komponenten, hauptsächlich in der organischen Phase, und komplizierte Zusammenhänge im Komplexbildungsmechanismus entgegen. Unter Vernachlässigung von Effekten wie Assoziation, Dissoziation und Solvatation können aus folgenden Überlegungen jedoch Aussagen über die hauptsächlich gebildeten Komplexe gemacht werden. In verdünnten, salpetersauren Systemen liegen Kationen der Wertigkeitsstufe M^{m+} als Nitrato-Metall-Komplexe vor. Deren allgemeine Bildungsreaktion lautet:

$$M^{m+} + n\ NO_3^- \rightleftharpoons (M(NO_3)_n)^{m-n} \qquad (12)$$

Unterschiedliche Komplexe anionischer ($n > m$)[41], neutraler ($n = m$) und kationischer ($n < m$) Art können durch Variation z.B. des Salpetersäuregehaltes erreicht werden[29] und variieren bei konstanten,

übrigen Parametern auch innerhalb der Reihe der Seltenen Erden[30]. Wird ein organisches Solvensmolekül S zu einer koordinativen Bindung herangezogen, so erweitert sich die Verteilungsreaktion zu:

$$(M^{m+}) + n\cdot(NO_3^-)_w + r\cdot S_o \rightleftharpoons ((M(NO_3^-)_n)^{m-n}\cdot rS)_o \qquad (13)$$

Die Indices w und o bezeichnen den Aufenthalt in der wässrigen bzw. organischen Phase, bedingt durch den hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter der Spezies.
Für die Gleichgewichtskonstante folgt:

$$K_D = \frac{((M(NO_3)_n)^{m-n}\cdot rS)_o}{(S)_o^r\cdot(NO_3^-)_w^n\cdot(M^{m+})_w} \qquad (14)$$

Bei Anwendung von Gleichung 12 auf die Extraktion ergibt die Anzahl an Einzelgleichgewichten, die nicht zur Elektroneutralität führen, den Gehalt des Metallkations in der wässrigen Phase.

$$c_w = \sum_{n=o}^{n} ((M(NO_3)_n)^{m-n})_w \qquad (15)$$

Mit der Annahme, daß in die organische Phase aufgrund ihres unpolaren Charakters nur ein nach außen neutraler Komplex extrahiert wird, ergibt sich mit m = n die Konzentration der organischen Phase:

$$C_o = (M(NO_3)_n \cdot rS)_o \qquad (16)$$

Es folgt für den praktischen Verteilungskoeffizienten D:

$$D = \frac{(M(NO_3)_n \cdot rS)_o}{\sum_{n=o}^{n} (M(NO_3)_n^{m-n})_w} \qquad (17)$$

Weiterhin ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_D = \frac{D}{(S)_o^r \cdot (NO_3^-)_w^n} \qquad (18)$$

Diese Gleichung stellt die Grundlage dar für einige Methoden zur Bestimmung der Ligandenzahlen n und r. In dieser Arbeit findet ausschließlich die logarithmische Methode Anwendung.

6.1.1. Logarithmische Methode

Die logarithmische Methode, hergeleitet für ideal verdünnte Lösungen, in denen der Aktivitätskoeffizient f = 1 ist, entwickelt aus Gleichung 18 einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Verteilungskoeffizienten und den Ligandenzahlen n und r[56].

Logarithmierung und Umformung von Gleichung 18 ergeben:

$$\log D = \log K_D + r \cdot \log (S)_o + n \cdot \log (NO_3^-)_w \qquad (19)$$

Vernachlässigt man geringe Änderungen der Gleichgewichtskonzentrationen während der Extraktion, so kann man diese durch die bekannten Gesamtkonzentrationen C_s und $C_{NO_3^-}$ ersetzen:

$$\log D = \log K_D + r \cdot \log C_S + n \cdot \log C_{NO_3^-} \qquad (20)$$

Bei partieller Differentiation oder graphischer Ermittlung bei doppelt-logarithmischer Auftragung erhält man die gesuchten Ligandenzahlen n und r:

$$\left(\frac{\delta \log D}{\delta \log C_S}\right)_{C_{NO_3^-}} = r \qquad (21)$$

$$\left(\frac{\delta \log D}{\delta \log C_{NO_3^-}}\right)_{C_S} = n \qquad (22)$$

Zur Bestimmung der anorganischen Ligandenzahl n ist die Ligandenkonzentration $C_{NO_3^-}$ zu variieren und alle weiteren Komponenten sind konstant zu halten, während die Solvensligandenzahl r durch Änderung der Solvenskonzentration $\bar{C}_S$ bei Konstanthaltung aller anderen Parameter ermittelt wird.

Die logarithmische Methode wurde von MCKAY erfolgreich auf die Bestimmung von Ligandenzahlen bei der Extraktion von Lanthaniden- und Actinidennitraten mit Tri-n-butylphosphat angewendet[27,28].

6.1.2. Übertragung auf die Dünnschichtchromatographie

MARTIN und SYNGE[31] entwickelten aus der Theorie der fraktionierten Destillation einen mathematischen Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten und dem R_f-Wert. Andere Autoren kamen zu analogen Ausdrücken[32], die Anwendung in der Verteilungschromatographie fanden:

$$\frac{1}{R_f} = 1 + \frac{1}{K \cdot D} \qquad (23)$$

K = sorbensspezifische Konstante

Die logarithmierte Form verwandten PIERCE und HOBBS[33] zur Definition eines "Zonenlaufparameters R_M":

$$R_M = \log \left(\frac{1}{R_f} - 1\right) \qquad (24)$$

In der Praxis gelten diese Beziehungen jedoch nur bei einer idealen Verteilungschromatographie, wie man sie in der Papier- und Dünnschichtchromatographie findet. Der Zonenlaufparameter R_M ist nach Gleichung (25) den Logarithmen der Verteilungskoeffizienten proportional:

$$R_M = \log K' - \log D \qquad (25)$$

Ausgehend von Gleichung 25 erfolgt die Ermittlung der Ligandenzahlen durch Messung von R_f-Werten, Umrechnung von R_f auf R_M, Schluß von R_M auf D und vom Verteilungskoeffizienten D auf die gesuchten Ligandenzahlen n und r.

Untersuchungen dieser Art wurden erfolgreich in der "reversed-phase"-Chromatographie von CERRAI[35] und HOLZAPFEL[36] durchgeführt.
Die Anwendbarkeit der oben beschriebenen Beziehungen in der Verteilungschromatographie ist ausschlaggebend für die Untersuchung des dünnschichtchromatographischen Verteilungsmechanismus und wird in der vorliegenden Arbeit auf die Chromatographie der Seltenen Erden angewandt.
Bekannte Mechanismen wie z.B. die Komplexbildung zwischen Seltenen Erden und Organophosphorverbindungen werden zur Beurteilung der Gültigkeit herangezogen.

6.2. Nachweis verteilungschemischer Reaktionen

Drei Beobachtungen weisen hauptsächlich auf verteilungschemische Reaktionsmechanismen hin.

1) Werden zu einem Laufmittelsystem, bestehend aus Diethylether und Tetrahydrofuran, steigende Mengen Salpetersäure gegeben, so bildet sich bis zu einem Säuregehalt von ca. 10% eine zweite Phase auf der DC-Platte aus.

2) Nur in diesem Bereich, und nie oberhalb der zweiten Phasengrenze, konnten Seltene Erden indiziert werden.

3) Ohne Salpetersäure findet kein Transport statt.

In der vorliegenden Arbeit soll nun versucht werden, die stationäre, salpetersaure Phase quantitativ zu beschreiben. Dies soll hauptsächlich über eine photometrische Bestimmung des Nitratgehaltes auf dem Sorbens Kieselgel geschehen.

6.2.1. Photometrische Verfahren zur Nitratbestimmung

Für die quantitative Bestimmung von Nitrationen bot sich als empfindliches, photometrisches Verfahren die Nachweismethode mit Natriumsalicylat nach der Vorschrift von HLUCHAN und MAYER[38] an.
Das über einen Zeitraum von vier Stunden beständige Natriumnitrosalicylat wurde bei λ = 405 nm gegen den Blindwert bestimmt. Die verwendeten Einstrahlphotometer waren:
"EPPENDORF", Fa. NETHELER und
"ELKO II", Fa. ZEISS.
Folgende Reagenzlösungen wurden verwendet:
Natriumsalicylat, 1% in H_2O
Trichloressigsäure, 240 g + 25 ml H_2O
Natronlauge, 30% in H_2O

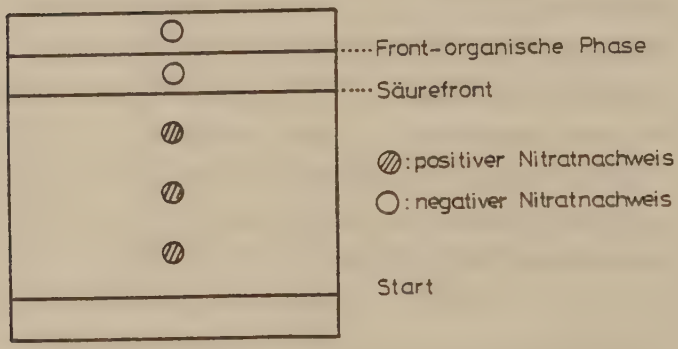
Im Bereich von 0 - 70 µg NO_3^-/ ml war das LAMBERT-BEERSCHE-Gesetz erfüllt. Als Nachweisgrenze ergab sich nach N = 20 Messungen:

$c = 7{,}93 \cdot 10^{-2}$ µg NO_3^-/ ml.

6.2.2. Die Nitratverteilung auf silanisiertem Kieselgel 60 als Sorbens

In Laufmittelsystemen mit Di-isopropylether, THF und Salpetersäure (100: 70: 3 ml) zeigte sich eine Auftrennung in zwei Lauffronten.

Abb. 26: Phasenausbildung und Nitratverteilung



Mit einer Stanze des Durchmessers d = 2,7 cm wurden gleich große Teile über der gesamten Plattenhöhe entnommen. Bei zehn Messungen innerhalb des Bereiches zwischen den Laufmittelfronten konnte kein Nitratgehalt festgestellt werden. Das gleiche Ergebnis wurde bei Nitratmessungen oberhalb der organischen Laufmittelfront erhalten. Auch hier war Nitrat auf dem Sorbens nicht nachweisbar.

Im Bereich zwischen dem "Start" und der "ersten Front" konnte jedoch eindeutig ein Nitratgehalt auf dem Kieselgel nachgewiesen werden. Damit ist das Nitration als Anteil der stationären Phase zunächst qualitativ beschrieben. (Aufgrund von Elektroneutralitätsbedingungen sollte das zugehörige Kation das aus der Salpetersäure stammende Hydroniumion H_3O^+ sein.)

Inwieweit sich die Menge stationärer Phase pro Flächenanteil Platte bzw. Gewichtsanteil Kieselgel ändert, ist der quantitativen Bestimmung in Kap.6.2.3. zu entnehmen.

Arbeitsvorschrift zur quantitativen Nitratbestimmung und der Wiederfindungsrate von $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

a) Bekannte Mengen von SE-Nitratlösungen werden auf DC-Platten aufgetragen, nach Antrocknen mit Xylenolorange und NH_3 indiziert. Die Substanzflecken werden mit destilliertem Wasser angefeuchtet und mit Stanzen verschiedener Durchmesser quantitativ ausgestanzt. Diese werden mit dem Sorbens mit einem Skalpell abgetragen und in ein 50 ml-Becherglas überführt. Die fein pulverisierten Proben werden mit 5 ml dest. Wasser ca. 30 Minuten abgedeckt und stehengelassen bevor sie nochmals zerkleinert werden.

Das über ein Präzisionsmikrofiltergerät (SARTORIUS-Membranfilter, Porengröße 0,8 mm) abfiltrierte Kieselgel wird gründlich gewaschen. Das Filtrat wird schließlich in einen 100 ml-Meßkolben überführt und baldmöglichst zur photometrischen Bestimmung weiterverarbeitet.

b) 10 ml der Probe werden in einem 50 ml-Becherglas mit 1 Tropfen 30%iger NaOH-Lösung und 1 ml einer 1%igen Natriumsalicylatlösung versetzt und auf dem Sandbad bei 105 °C bis zur Trockene eingedampft. Auf den noch warmen Rückstand läßt man 10 min verd. Trichloressigsäure einwirken und verdünnt mit 5 ml Wasser. Mit 10 ml 30%iger NaOH-Lösung färbt sich bei Anwesenheit von Nitrat die Lösung gelb. Sie wird nach zehn Minuten schließlich in einen 100 ml-Meßkolben überführt, mit Wasser aufgefüllt und bei 405 nm in 2 cm-Küvetten gegen den Blindwert vermessen.
Eine Gegenüberstellung der Extinktionswerte von Proben, die dem oben beschriebenen Verfahren unterworfen wurden, und Proben, deren Nitratgehalt gleich photometrisch gemessen wurde zeigt die nachstehende Tabelle für zwei Proben unterschiedlichen Nitratgehaltes.

Tabelle 19: Photometrische Nitratbestimmung und Wiederfindungsrate von $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

$\bar{E}_L$	0,0994 (N=10)	0,1626 (N=10)
$\bar{E}_S$	0,0941 (N=10)	0,1557 (N=10)
s_L	3,5 %	2,3 %
s_S	4,2 %	2,8 %
W	94,6 %	95,7 %

$\bar{E}_L$ = mittlere Extinktion der Lösungsproben

$\bar{E}_S$ = mittlere Extinktion der Sorptionsproben

s_L und s_S = zugehörige relative Standardabweichungen (%)

W = Wiederfindungsrate (%)

Mit diesem Verfahren lassen sich ca. 95 % der aufgetragenen Menge Nitrat auf Kieselgelschichten wiederfinden.

6.2.3. Quantitative Bestimmung der stationären Phase als Funktion der Laufmittelzusammensetzung

Bei zunehmender Säurekonzentration im Laufmittel sollte eine gleichzeitige stärkere Belegung des Sorbensmaterial zu beobachten sein. Dazu wurde in dem Laufmittelsystem

Di-isopropylether	100 ml
THF	70 ml
Salpetersäure	2 - 15 ml

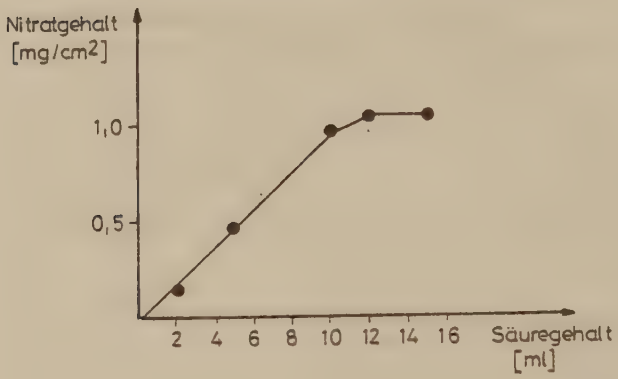
der Säureanteil variiert. Oberhalb von 15 ml HNO_3 findet eine Entmischung bereits im Laufmittel statt. Gleiche Sorbensteile wurden wiederum durch Ausstanzen und deren Nitratgehalte durch Aufarbeitung nach der Arbeitsvorschrift in Kap. 6.2.2 erhalten.
Die aus sechs Messungen errechneten Mittelwerte der Extinktionswerte bzw. Nitratgehalte sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 20: Nitratgehalt des Sorbens Kieselgel bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen im Laufmittel Di-isopropylether/ THF/ HNO_3 (100/ 70/ 2-15)

Säuregehalt des Laufmittels [ml]	2	5	10	12	15
Stanzfläche [cm^2]	5,72	5,60	4,40	7,54	5,72
Extinktionsmittelwert (N=6)	0,236	0,067	0,011	0,203	0,151
Nitratgehalt [mg/ cm^2]	0,16	0,48	0,90	1,06	1,05

Die graphische Auftragung der Abbildung 27 verdeutlicht den Effekt einer steigenden Belegung des Sorbens mit Salpetersäure bei steigendem Säuregehalt des Laufmittels.

Abb. 27: Der Nitratgehalt des Sorbens als Funktion der Säurekonzentration des Laufmittels



Bis zu einem Säuregehalt von 10 ml wird zunehmend eine stationäre, salpetersaure Phase aufgebaut. Hierüberhinaus wirkt eine Erhöhung der Säurekonzentration demnach nicht mehr auf die quantitative Zusammensetzung der stationären Phase. Vielmehr ist anzunehmen, daß mit der Erhöhung des HNO_3-Gehaltes im Laufmittel das Gleichgewicht der Verteilung von Salpetersäure zwischen stationärer und mobiler Phase wegen der Sättigung des Sorbens in Richtung mobiler Phase verschoben ist.

Wie groß der Anteil Säure ist, der zur maximalen Belegung des Sorbensmaterial benötigt wird, wird im folgenden berechnet.

Die Ermittlung der Sättigungskonzentration von Salpetersäure auf dem Sorbens silanisiertes Kieselgel wird in Tabelle 21 als Funktion der Säurekonzentration des Laufmittels dargestellt.

Tabelle 21: Nitratgehalt des Sorbens in Relation zum Säuregehalt des Laufmittels Di-isopropylether/ THF/ HNO_3 (100/ 70/ 2-15)

Säuregehalt des Laufmittels [ml]	2	5	10	12	15
Nitratgehalt [mg/ cm^2]	0,16	0,48	0,99	1,06	1,05
Gesamtnitratgehalt auf DC-Platte (20x20cm) [ml]	0,04	0,14	0,28	0,30	0,30
Nitratgehalt in Relation zum Säuregehalt des Laufmittels [%]	2,3	2,8	2,8	2,5	2,0

Ein sehr bemerkenswertes Ergebnis ist, daß bei allen eingesetzten Laufmittelzusammensetzungen ein fast gleichbleibend geringer Anteil von nur ca. 2,5% Säure des Laufmittels zum Aufbau der stationären Phase benötigt wird.
Der verbleibende Rest von 97,5% Säure wirkt also nur auf die Komplexbildung und die Zusammensetzung der mobilen Phase. Deren Einfluß wird in folgenden Kapiteln diskutiert werden.

Da sich nach Ermittlung durch Differenzwägung auf einer Dünnschichtplatte des Formats 20x20 cm ca. 6g Sorbensmaterial befinden, nimmt der Nitratgehalt zwischen 10,8 bis 70,6 mg NO_3^-/ g Kieselgel zu. Dies ist in Tabelle 22 beschrieben:

Tabelle 22: Nitratgehalt des Sorbens in Relation zur Sorbensmenge

Laufmittel					
Di-isopropylether	100	100	100	100	100
THF	70	70	70	70	70
HNO_3	2	5	10	12	15
Nitratgehalt [mg/ g Kieselgel]	10,8	31,7	66	70	70

6.2.4. Der Aufbau einer stationären Phase in der Säulenchromatographie

Untersucht wurden die in Kap. 6.3.1. beschriebenen Sorbensmaterialien auf ihre Affinität zu Salpetersäuremolekeln. Selbstgefüllte Säulen und Fertigsäulen wurden in Laufmittelsystemen

Diethylether	100 ml
THF	20 ml
HNO_3	x ml

äquilibriert, wobei der HNO_3-Gehalt x von 0,1 - 10 ml variiert wurde.

Arbeitsweise:

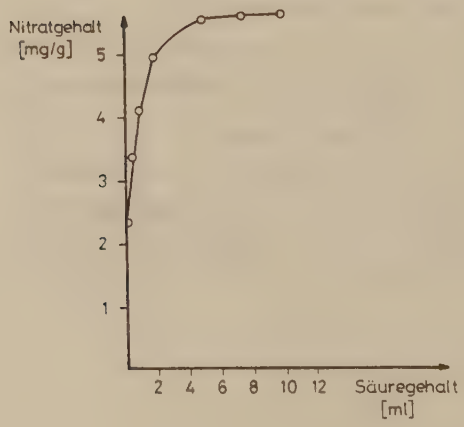
Je nach Laufmittelzusammensetzung werden dem Vorratsgefäß 3-10 ml Eluens entnommen und in einem Schütteltrichter dreimal mit je 5 ml Wasser extrahiert. Der Säuregehalt wird durch Titration mit 0,1 N NaOH-Lösung gegen Methylorange bestimmt. Das Eluat, das beim erstmaligen Äquilibrieren des Sorbens die Säule verläßt, wird in 50 ml-Fraktionen gesammelt und in aliquoten Teilen von 3-10 ml nach Extraktion der Säuregehalt ermittelt. Aus der Differenz des Verbrauches an Natronlauge ist der Anteil zu entnehmen, der als stationäre, saure Phase auf dem Sorbens zurückgeblieben ist.

Bei allen Untersuchungen zeigte sich, daß die Belegung nach ca. 30 Minuten abgeschlossen war. Für jede Variation der Säurekonzentration wurden zwei neugefüllte Säulen verwendet. Die Phasengehalte sind in Tabelle 23 und in Abbildung 28 wiedergegeben.

Tabelle 23: Die stationäre Phase bei Verwendung von Kieselgel 60 in der Säulenchromatographie

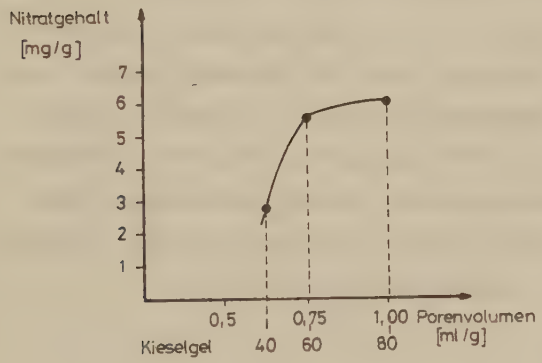
Salpetersäuregehalt des Laufmittels [ml]	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
stationäre Salpetersäure [mg/g]	2,3	2,8	3,4	4,1	4,9	5,5	5,6

Abb. 28: HNO_3-Gehalt des Sorbens als Funktion des Säuregehalts des Laufmittels



Die Möglichkeit zur Variation des Porenvolumens war in der Dünnschichtchromatographie nicht gegeben. Der Einsatz unterschiedlicher Säulenmaterialien ergab jedoch das erwartete Ergebnis eines verstärkten Aufbaus einer salpetersauren Phase mit steigendem Porenvolumen. Die Belegung wuchs dabei von 2,81 mg auf 6,13 ,g HNO_3/ g Kieselgel bei Porenvolumina von 40 Å bzw. 100 Å. Dies zeigt Abbildung 29.

Abb. 29: Die stationäre Phase als Funktion des Porenvolumens



Ist für verteilungschemische Prozesse sicherlich eine große, stationäre Phase von Vorteil, so verschlechtern sich durch hohe Durchflußgeschwindigkeiten bei höheren Porenvolumina trotzdem die Trennleistungen.

Für Aluminiumoxid als Trägermaterial ergaben sich stark veränderte Einlaufzeiten und Gleichgewichtsbedingungen. So wurde festgestellt, daß erst nach 20 Fraktionen zu je 50 ml (Durchfluß 1,25 ml/ min) die stationäre Phase vollständig aufgebaut war. Die Belegung betrug 120 mg HNO_3/ g Al_2O_3, was den stark polaren Charakter des Sorbens bestätigt.
Wegen der erhöhten Adsorption der hydrophilen SE-Komplexe in der stationären Phase werden damit auch die insbesondere für die leichten SE hohen Retentionszeiten verständlich.

Kieselgel 60 silanisiert wies im Gegensatz zu Aluminiumoxid einen so stark hydrophoben Charakter auf, daß sämtliche Werte für den Säurenachweis unterhalb der Nachweisgrenze von 0,17 mg HNO_3/ g Sorbens lagen. Die Elutionsreihenfolge, die trotz Überlappung der SE-Fraktionen noch erkannt werden konnte, weist jedoch noch auf einen verteilungschemischen Elutionsvorgang hin (siehe auch Kap. 5.3.1.3.).

Cellulose baut als hydrophiles Trägermaterial Salpetersäure als stationäre Phase innerhalb einer Elutionszeit von 40 Minuten auf.
Neben der Belegung mit 11,08 mg HNO_3/ g Cellulose scheinen jedoch auch die polaren Hydroxylgruppen des Sorbens als aktive Zentren zu wirken.
Auch kann eine Nitrierung des Trägermaterials durch die im Laufmittel eingesetzte Salpetersäure nicht ausgeschlossen werden.
Diese beiden Faktoren können die enorm hohen Retentionszeiten ($t_{R(Er)} > 400$ min) deuten.

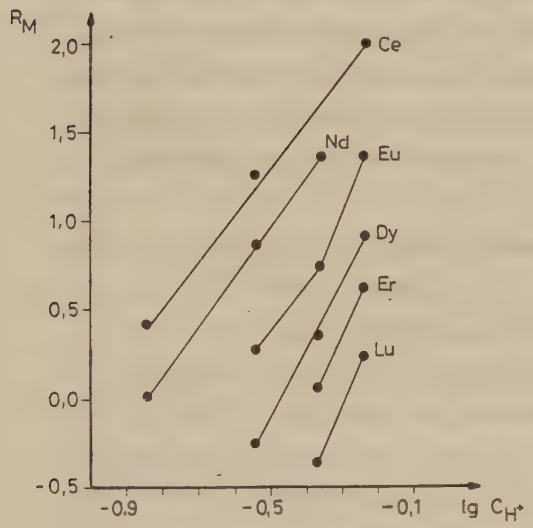
6.3. Die Komplexbildung in der organischen Phase

6.3.1. Organophosphorsäuren

Nachdem der Einfluß der aktiven Komponenten bei der chromatographischen Trennung der SE qualtitativ beschrieben wurde, sollen nun quantitative Aussagen über die beteiligten Komplexe gemacht werden.

Die von JUNG[4] ermittelten R_f-Werte (Kap. 5.1.) werden übertragen auf den in Kap. 6.1.2. abgeleiteten Zonenlaufparameter R_M.
Es wurde eindeutig sichergestellt, daß nur ca. 2,5% des Säureanteils im Laufmittel zur Ausbildung einer stationären Phase verbraucht werden. Zur Untersuchung der Säureabhängigkeit der Reaktion von HDEHP mit SE ist die Säurekonzentration der mobilen Phase (im folgenden als c_{H^+} bezeichnet) hinreichend genau als konstant anzusehen.
Abbildung 30 faßt die R_M-Werte als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration zusammen. Es zeigen sich durchweg lineare Abhängigkeiten der Steigungen zwischen 2,6 für Cer und 4,8 für Lutetium.

Abb. 30: R_M-Werte als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration im Laufmittelsystem Diethylether/ HDEHP/ HNO_3 (100/ 1/ 1 - 4 ml)



Bei der vorgelegten Menge HDEHP (1 ml) waren für die SE größerer Ordnungszahl nur wenige R_f-Werte dünnschichtchromatographisch zu ermitteln. Dies erklärt die für Erbium und Lutetium geringe Anzahl von nur zwei Meßpunkten.

6.3.2. Nitratokomplexe der Seltenen Erden

Über die Komplexbildung der Seltenen Erden mit Nitratgruppen und weiteren koordinationsfähigen Molekeln liegen Einteilungen nach Donatorstärken[22] und Stabilität der gebildeten Komplexe[29] vor. Die koordinative Bindung von NO_3^--Gruppen erfolgt demnach konzentrationsabhängig wahlweise in der äußeren bzw. inneren Sphäre des Kations. Aus Leitfähigkeitsmessungen konnte ein mittlerer Abstand $d_{M^{3+}-NO_3^-} = 4{,}5$ Å ermittelt werden[30].

In den behandelten Laufmittelsystemen, die die Seltenen Erden aus nitrathaltiger Lösung transportierten, waren Änderungen in der Koordinationssphäre eines Kations immer dann zu erwarten, wenn ein Übergang aus der salpetersauren Phase in die ebenfalls nitrathaltige mobile Phase oder umgekehrt erfolgte.

Unterbricht man einen dünnschichtchromatographischen Transport, entwickelt die Platte und vermißt den Nitratgehalt an den Stellen, an denen sich Seltene Erden befinden, so muß bei der Existenz anionischer, neutraler oder kationischer Nitratokomplexe sich der Nitratgehalt von dem des Untergrundes um den Wert der Koordinationszahl abheben.

Darüber soll im nächsten Kapitel berichtet werden.

6.3.2.1. Bestimmung der Nitratkoordinationszahl mittels photometrischer Methoden

Untersuchungen erwiesen eine Auftragemenge von 2 µmol SE^{3+} in HNO_3/ Methanol als günstig für scharf abgrenzbare Substanzzonen. Sie ergaben gleichzeitig ausreichend große Differenzen gegenüber dem Nitratgehalt des Untergrundes.

Exemplarisch wurden die Elemente Neodym, Gadolinium, Erbium und Lutetium untersucht.
Die Dünnschichtplatten wurden zwölf Stunden bei 38% Luftfeuchte äquilibriert. Nach Auftragen von 2 µl 1-molarer SE-Lösungen wurde in dem Laufmittel

Di-isopropylether	100 ml
THF	70 ml
HNO_3	5 ml

chromatographiert. Eine Platte ohne Substanzauftragung wurde in der gleichen Kammer unter identischen Bedingungen mitentwickelt. Nach Trocknen im Exsikkator wurden die SE-Substanzzonen durch Besprühen mit 0,02 M Xylenolorangelösung und $NH_{3(g)}$ indiziert.

Test- und Vergleichsplatten wurden mit wenig tridestilliertem Wasser angefeuchtet und mit geeigneten Stanzen gleichgroße Substanzflecken ausgestanzt. Die Auswahl der Stanzen richtete sich nach der Form der Substanzzonen, wobei möglichst wenig des umgebenden Sorbensmaterial mit zur Messung gelangen sollte.
Wie in Kap. 6.2.2. beschrieben, erfolgte die anschließende Nitratbestimmung mit Natriumsalicylat. Vermessen wurden auf zwei Platten jeweils fünf Substanzflecken der ausgewählten vier Seltenerdelemente. Die in Tabelle 24 angegebenen Extinktionen für Nitratgehalte der SE-Substanzzonen (E_{SE}) und Blindwerte (E_{Bl}) sind Mittelwerte aus 18-20 Messungen.

Tabelle 24: Nitratgehalte der Substanzzonen und des Untergrundes

	Nd		Gd		Er		Lu	
F [cm²]	4,8	5,6	6,4	8,4	4,9	7,5	4,9	4,9
$\bar{E}_{SE}$	0,072	0,083	0,098	0,114	0,062	0,099	0,069	0,069
E_{Bl}	0,056	0,069	0,086	0,101	0,053	0,090	0,059	0,059
s_{SE} [%]	5,1	2,8	4,0	3,3	2,6	3,2	3,5	2,8
s_{Bl} [%]	2,2	5,6	4,3	2,0	3,9	2,1	2,4	3,1

$\bar{E}_{SE}$ = mittlere Extinktion für den Nitratgehalt in der Substanzzone

$\bar{E}_{Bl}$ = mittlere Extinktion für den Blindwert

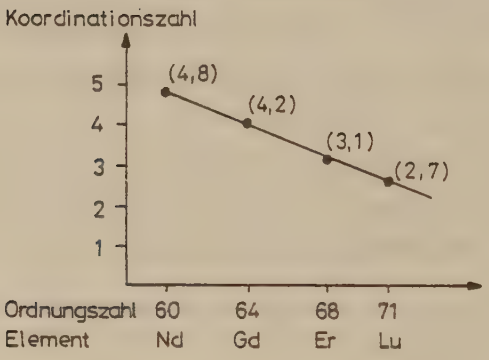
s_{SE} = zugehörige relative Standardabweichung

s_{Bl} = zugehörige relative Standardabweichung

Aus der errechneten Differenz der Extinktionen der Substanz- und Blindproben ergaben sich Nitratmengen, die ins Verhältnis zur eingesetzten Seltenerdmenge gesetzt, die Molzahlverhältnisse zwischen SE und NO_3^- ergeben.

Die zugehörige Abbildung 31 zeigt einen linearen Abfall der Koordinationszahlen mit steigender Ordnungszahl von Neodym (4,8) auf Lutetium (2,7).

Abb. 31: Koordinationszahlen für die Elemente Neodym, Gadolinium, Erbium und Lutetium in organischen Phasen



Mit steigendem Ionenradius überwiegt also die Tendenz zu anionischen Nitratokomplexen, während Lutetium mit 2,7 schon unterhalb des Zahlenwertes eines neutralen Komplexes liegt. Dies mag durch die auch anderweitig gefundene Tatsache erklärt werden, daß Thulium, Ytterbium und Lutetium stark brückenbildende, zweizähnige Liganden ausbilden können[40]. Dies erklärt die nicht ganzzahligen Koordinationszahlen, die nach Fehlerbetrachtung mit ca. 8% Ungenauigkeit behaftet sind.

Eine graphische Extrapolation der Koordinationszahlen auf die Ordnungszahl 58 (Element Cer) ergab einen Wert für die Koordinationszahl von Cer von 5,2.
Zur Diskussion der Natur der behandelten Nitratkomplexe wurde davon ausgegangen, daß die oberhalb des Startpunktes auf einer DC-Platte vermessene SE-Substanzzone nur den Komplex der mobilen Phase beinhalten kann. Unterbricht man den chromatographischen Transport und wird ein Verlust bei der anschließenden Aufarbeitung vermieden, so ist es der organische Nitratokomplex, dessen Nitratgruppen photometrisch bestimmt werden.
Will man die gemessenen Nitratmengen mit denen innerhalb des Komplexes in der salpetersauren, stationären Phase vergleichen, so müßte für diesen eine größere Zahl an gebundenen Nitratgruppen gefolgert werden.
Dies wurde aus den Überlegungen abgeleitet, daß die mineralsaure, stationäre Phase nur einen Komplex aufnehmen kann, der aufgrund seines hydrophilen Charakters zum Aufenthalt in dieser Phase geeignet ist. Da die behandelten Nitratkomplexe während des Dc-Transportes in einem ständigen Gleichgewicht zwischen stationärer und mobiler Phase sich befinden, wird für den stationär gebundenen SE-Komplex die höhere Anzahl an Nitratgruppen postuliert.

6.3.2.2. Änderung der Nitratkoordinationszahl bei Phasenübergängen

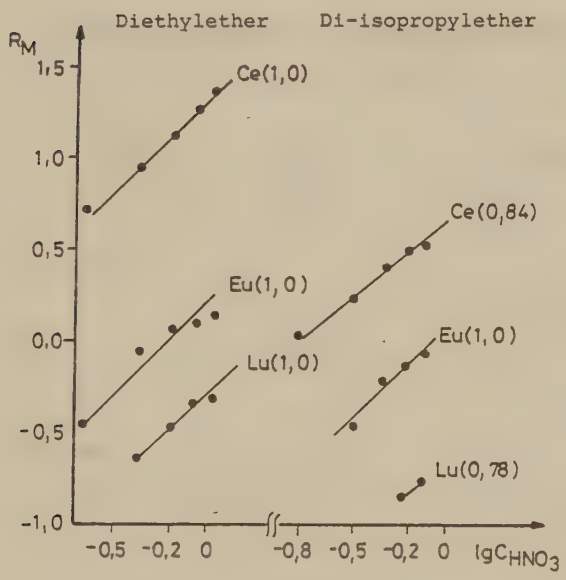
Diese Gleichgewichtsreaktionen wurden im folgenden Kapitel untersucht. Dazu wurde der Nitratgehalt des Laufmittels kontinuierlich variiert. Dabei wurden folgende Laufmittelsysteme eingesetzt, deren Unterschied anschließend diskutiert werden soll:

Diethylether	100 ml	
THF	25 ml	
HNO_3	2 -10 ml	und

Di-isopropylether	100 ml
THF	80 ml
HNO_3	2 -10 ml

Die Auftragung der R_M-Werte zeigt ein übereinstimmendes Verhalten aller Elemente für den mittleren Wertebereich. In beiden Laufmittelsystemen ergeben sich Steigungen um den Betrag +1, was mit einer Abgabe eines Nitrations bzw. eines neutralen Salpetersäuremoleküls interpretiert werden kann. In Abbildung 32 werden die beiden Laufmittelsysteme gegenübergestellt.

Abb. 32: R_M-Werte als Funktion der Säurekonzentration in THF-haltigen Laufmitteln mit Steigungswerten der Geraden für Ce, Eu und Lu



Läßt sich das Laufverhalten der Lanthaniden in dem genannten Laufmittelsystem hinreichend interpretieren durch die Anwesenheit unterschiedlicher Nitratokomplexe in beiden Phasen, so spielen doch weitere Einflüsse von koordinationsfähigen Lewis-Basen eine wichtige Rolle.

Aufgrund der gleichen Überlegungen werden in folgenden Kapiteln Koordinationszahlen von THF- und Wassermolekeln ermittelt.

6.3.3. Tetrahydrofuran als koordinationsfähige Lewis-Base

Wird Tetrahydrofuran der gleichen Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit unterworfen wie HDEHP in Kap. 6.3.1., so ergeben sich für die Laufmittelsysteme

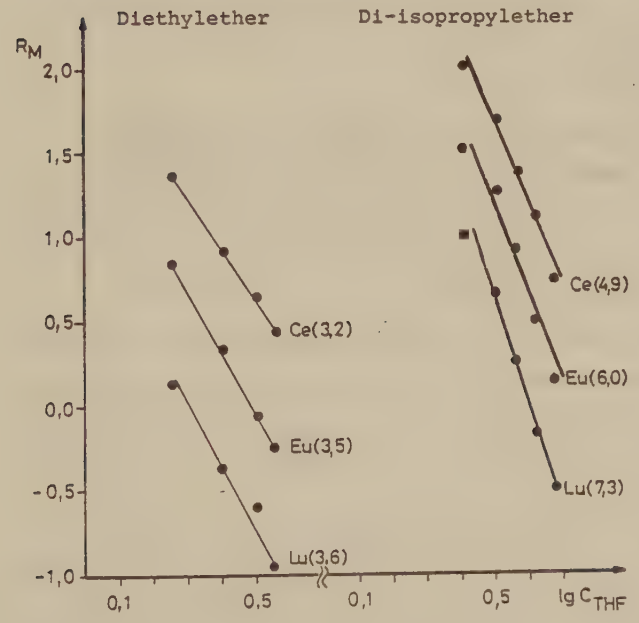
Diethylether	100 ml
THF	20 - 70 ml
HNO_3	10 ml

und

Di-isopropylether	100 ml
THF	30 - 70 ml
HNO_3	10 ml

bei der Auftragung der Zonenlaufparameter R_M gegen den Logarithmus der Komplexbildnerkonzentration folgende lineare Abhängigkeiten (Abb. 33).

Abb. 33: R_M-Werte als Funktion der THF-Konzentration in verschiedenen Laufmittelsystemen



Die graphische Funktionsdarstellung zeigt für das Diethyletherhaltige Laufmittel kleinere Koordinationszahlen an als für das Laufmittel mit Di-isopropylether als Hauptkomponente.

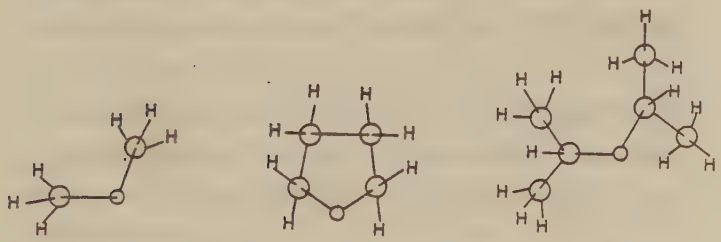
Die Steigungswerte der Abbildung 33 wurden rechnerisch ermittelt.

Die Werte für Cer (3,2) bis Lutetium (3,6) steigen mit der Ordnungszahl an, liegen jedoch von dem mittleren Wert 3,43 nur um $\pm$ 7% verteilt. Die Aufnahme dieser Anzahl von THF-Molekeln in den Komplex der mobilen Phase wird durch die Gültigkeit der Gleichung 22 begründet.

Sicherlich liegt die gegenüber den Werten für das Di-isopropyletherhaltige Laufmittel niedrige Zahl der koordinativ gebundenen THF-Molekel an der stetigen Konkurrenz gleichfalls koordinationsfähiger Diethylethermoleküle.

Der Grund ist in einer bei der Koordination von Ethermolekeln schwächeren, sterischen Hinderung durch zwei Ethylgruppen als durch zwei Isopropylgruppen zu sehen. Diese erzeugen eine kleinere Abschirmung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs als die voluminösen Isopropylgruppen. Die kleinere Anzahl an gebundenen THF-Molekeln (siehe Abb. 33) wird also durch die Konkurrenz von Diethylethermolekülen bei der Komplexierung der SE erklärt, die in Abbildung 34 durch Raumbilder und in Lösung gemessene Dipolmomente[58] nochmals verdeutlicht werden soll.

Abb. 34: Raumbilder und Dipolmomente von
Diethylether, THF und Di-isopropylether



$\mu_{(C_2H_5)_2O}$ = 1,15 D μ_{THF} = 1,71 D $\mu_{(C_3H_7)_2O}$ = 1,15 D

Trotz des vergleichbaren induktiven Effektes zeigen Isopropylgruppen weit weniger starke Tendenzen zur Koordination. Die Größe der Alkylgruppen erlaubt vielmehr, daß ohne maßgebliche Konkurrenzreaktionen mehr THF-Molekel in die Koordinationssphäre eindringen können als bei Diethylether als Solvens.

Die Werte der Steigungen der Auftragungen der R_M-Werte für die Elemente Cer (4,9), Europium (6,0) und Lutetium (7,3) zeigen, daß mit größerem Ladungs-Radius-Verhältnis - also mit steigender Ordnungszahl der SE - mehr Molekel gebunden werden können.

Bemerkenswert ist eine Konstanz der Summe aus den koordinativ gebundenen Nitrat- und THF-Molekülen. Dies wurde in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25: Koordinationszahlen von Nitrat- und THF-Molekülen bei den Elementen Cer, Europium und Lutetium

	$K_{NO_3^-}$	K_{THF}	$K_{NO_3^-} + K_{THF}$
Ce	5	5	10
Eu	4	6	10
Lu	3	7	10

Diese überraschende Feststellung kann dadurch erklärt werden, daß die Nitrationen eine sehr gute, abschirmende Wirkung nach außen erzielen, die die unterschiedlichen Ionenradien der Kationen egalisiert und in der äußeren Sphäre nicht mehr zur Geltung kommen läßt. Dies berechtigt zu der Annahme, daß aus diesen Untersuchungen auf die Bindung von Nitrationen in der inneren SE-Sphäre geschlossen werden kann.

6.3.4. Die Wechselwirkung mit Wassermolekeln

Der intensive Meinungsaustausch über die Wechselwirkung von Lanthaniden mit Nitrationen in Lösung begann Anfang der 50er Jahre. MARCUS und ABRAHAMER unterstrichen die bedeutenden Einflüsse des Wassers, indem sie es in der Komplexbildungsstärke auf eine Stufe mit Nitrationen stellten[22].
Durch spektroskopische Untersuchungen schien es sichergestellt zu sein, daß es in der inneren Koordinationssphäre gebunden wird, aus der es nur durch höhere Nitratkonzentrationen verdrängt werden kann. In organischen Lösungsmitteln können jedoch Komplexe wie $Nd(NO_3)_3 \cdot 3TBP$ vorliegen, in denen der stöchiometrische Faktor zwischen NO_3^- und TBP kleiner als 1:1 ist[22].
In Überlegungen dieser Art wurden einbezogen Messungen in dem Laufmittelsystem

Di-isopropylether	100 ml
THF	70 ml
HNO_3	6 ml
H_2O	0 - 5 ml,

in denen der Wassergehalt durch definierte Zugabe von kleinen Volumina schrittweise variiert wurde (siehe auch Kap. 5.1.2.). Berücksichtigt wurde bei der Errechnung des Gesamtwassergehaltes auch der An-

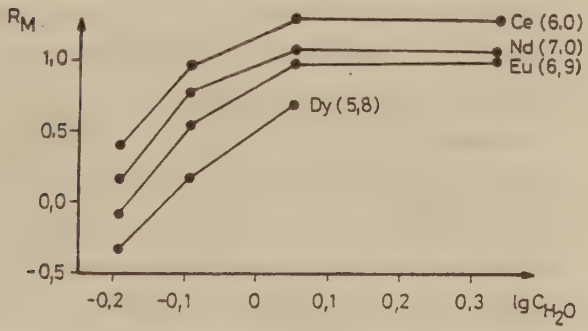
teil, der durch Mono- und Trihydratformen der Salpetersäure (65%) mitgebracht wird.
Dies bedeutet, daß ohne Zugabe von Wasser durch 6 ml Salpetersäure (65%) das Laufmittel bereits ca. 2,1 ml H_2O enthält.
Nachstehende Tabelle 26 enthält die errechneten R_M-Werte- sofern die zugehörigen R_f-Werte auf der Platte noch eindeutig zu ermitteln waren- in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Laufmittels.

Tabelle 26: Wasserabhängigkeit der R_M-Werte

Wassergehalt [ml]		2,1	2,6	3,6	7,1
R_M	Ce	0,41	0,95	1,30	1,33
	Nd	0,15	0,78	1,15	1,15
	Eu	-0,08	0,54	0,98	1,06
	Dy	-0,34	0,18	0,71	----

Aus der Steigung der aufgetragenen Werte läßt sich auf eine Abgabe von 6 Molekülen Wasser (Cer) bis 7 Moleküle Wasser (Neodym, Europium) beim Übergang der SE-Komplexe in die organische Phase schließen. Dies ist aus Abbildung 35 ersichtlich.

Abb. 35: R_M-Werte als Funktion der Wasserkonzentration im Laufmittel
Di-isopropylether/ THF/ HNO_3 (100/ 70/ 6)



6.3.5. Zusammenfassung und Strukturvorschlag

Die in Kap. 6. erarbeiteten Ergebnisse erlauben einen guten Einblick in die schwierigen strukturchemischen Zusammenhänge bei dünnschicht- und säulenchromatographischen Transporten von Seltenen Erden in den behandelten Laufmittelsystemen.
Die nachgewiesene Belegung aller Trägermaterialien und viele, weitere Beobachtungen weisen auf einen Verteilungsmechanismus hin. Dieser wurde diskutiert anhand von titrimetrischen Säurebestimmungen und photometrischen Nitratbestimmungen, die zur Untersuchung einer stationären, salpetersauren Phase dienten. Gleichzeitig wurden Nitratkoordinationszahlen von SE ermittelt, die - wie hier gezeigt wurde - mit steigender Ordnungszahl der SE abnahmen.

In Tabelle 27 sind alle Ergebnisse zusammengefaßt worden, die den Übergang eines SE-Kations aus einer stationären Phase in eine mobile Phase beschreiben. Es wurde angenommen, daß der in der mobilen Phase befindliche Komplex eine ausgewogene Ladungsbilanz besitzt. Dies bedeutet, daß unter der Aufnahme oder Abgabe eines Nitrations immer die Bindung eines neutralen Teilchens- also von $HNO_3 \cdot 2\ H_2O$ - verstanden wird.

Ob das saure Proton der Säure noch an den Säurerest gebunden ist oder innerhalb des Komplexes andere Liganden protonisiert hat, kann nicht beurteilt werden.

Tabelle 27: Ligandenzahländerungen bei Phasenübergängen

SE-Verbindung Liganden	Ligandenzahl		SE^{3+} stationäre, salpetersaure Phase		SE^{3+} mobile, organische Phase
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$					
NO_3	3	$\xrightarrow{+3}$	6	$\xrightarrow{-1}$	5
H_2O	6	$\xrightarrow{+6}$	12	$\xrightarrow{-6}$	6
THF	0	$\xrightarrow{\pm 0}$	0	$\xrightarrow{+5}$	5
$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$					
NO_3	3	$\xrightarrow{+2}$	5	$\xrightarrow{-1}$	4
H_2O	5	$\xrightarrow{+4}$	9	$\xrightarrow{-7}$	2
THF	0	$\xrightarrow{\pm 0}$	0	$\xrightarrow{+6}$	6
$Lu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$					
NO_3	3	$\xrightarrow{+1}$	4	$\xrightarrow{-1}$	3
H_2O	5	$\xrightarrow{+2}$	7	$\xrightarrow{-7}$	0
THF	0	$\xrightarrow{\pm 0}$	0	$\xrightarrow{+7}$	7

Berücksichtigt man anteilmäßig die Bindung von Wassermolekülen an vorhandene Salpetersäuremoleküle, so ergeben sich Ligandenzahlen für die ausgesuchten Seltenerdkationen in der organischen Phase, die mit steigender Ordnungszahl abnehmen:

Element	Cer	Europium	Lutetium
Ordnungszahl	58	63	71
Ligandenzahl	12	10	10

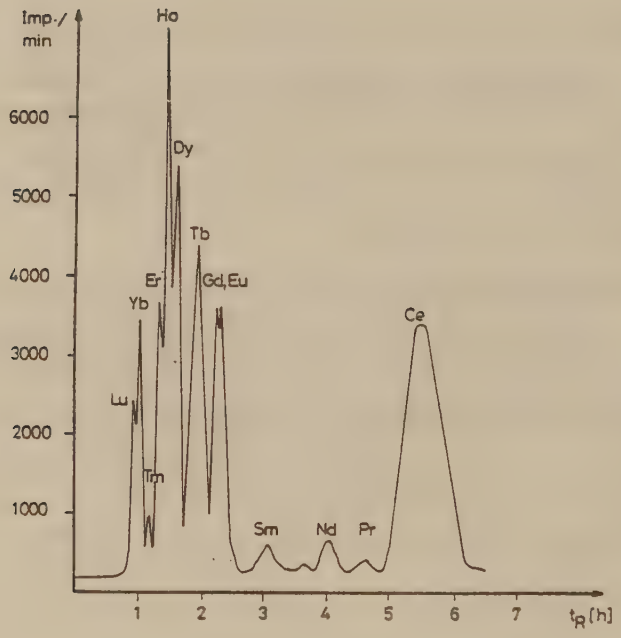
Zur Sicherstellung der vorgeschlagenen Mechanismen sind sicherlich weitere Untersuchungen mittels anderer Methoden erforderlich. Dafür eignen sich besonders die Kalorimetrie und Elektrophorese, die hier nicht diskutiert werden sollen.

7. ANWENDUNGEN ZUR SÄULENCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN

7.1. Trennung der Elemente Cer bis Lutetium

Der Einsatz von zwei hintereinandergeschalteten Säulen des Typs Lobar A, Kieselgel 60, in Verbindung mit einem Laufmittel, das aufgrund synergistischer Effekte kurze Retentionszeiten erlaubte, ergab die Möglichkeit einer Trennung der Lanthaniden Cer bis Lutetium in sechs Stunden.
Die Detektion erfolgte hier mittels Tracern. Dabei wurde die Einwaage so gewählt, daß 24 Stunden nach Bestrahlungsende die Aktivität pro Element ca. 50 mCi betrug. Die Probe wurde in 2 ml HNO_3/ Methanol (1:1) gelöst und hiervon 10 µl auf die Säule gebracht. Abbildung 36 zeigt das Chromatogramm, in dem die Trennung von 14 Elementen von Cer bis Lutetium beschrieben ist.

Abb. 36: Chromatogramm der Elemente Cer bis Lutetium im Laufmittel Diethylether/ HDEHP (1M)/ THF/ HNO_3, (100/0,5/3/3)



Der Peak zwischen Neodym und Samarium ist sehr wahrscheinlich Promethium, das durch ß-Zerfall von aktiven Neodym entstanden ist.

7.2. Trennung von Elementpaaren bei großen Konzentrationsunterschieden

Das Problem der Bestimmung und Trennung von Elementen ähnlicher chemischer Eigenschaften tritt bei Reinheitsuntersuchungen von natürlichen Mineralien und industriellen Reinstprodukten in verstärktem Maße auf. Durch einfache Matrixuntersuchungen mit radioanalytischen Indizierungsverfahren wird der Einfluß auf säulenchromatographische Trennungen in folgenden Beispielen beschrieben. Herausragend ist die Trennung Neodym-Promethium, da das durch β^--Zerfälle entstehende künstliche Element der Ordnungszahl 61 im Gegensatz zu anderen, neutronenaktivierten Elementen trägerfrei vorliegt. Die quantitative Bestimmung wurde ausgearbeitet für die gamma-spektroskopische Bestimmung nach Fraktionierung des Eluats.

7.2.1. Die Elemente Cer-Praseodym und Neodym-Promethium

30 µl einer aktiven Praseodymlösung mit einem Gehalt von 0,6 µg/ µl wurden mit steigenden Mengen von inaktivem Cer versetzt und chromatographiert. Die Indizierung des Cers erfolgte durch Zusatz aktiver Isotope.
Tabelle 28 gibt die Abhängigkeit von Basisbreite und Retentionszeiten von der Menge des inaktiven Trägers an.

Tabelle 28: Matrixuntersuchung am Elementpaar Cer-Praseodym

Ce (inaktiv) [µg]	Retentionszeit [min]		Basisbreite [min]	
	Ce	Pr	Ce	Pr
0	228	192	33	30
700	231	186	42	30
1400	234	192	33	39
2800	231	195	33	39
5600	252	195	42	33
8400	255	195	54	36
11200	264	198	57	36

Retentionszeiten und Basisbreiten der Cer-Peaks nehmen zu größeren, eluierten Mengen hin zu. Da die Retentionszeiten des Praseodyms nur um $\pm$ 3% schwanken, nimmt die Auflösung der Peaks von 1,14 auf 1,42 zu.

Ce*: 324 µg Pr*: 18 µg

Laufmittel:

Diethylether	100 ml
HDEHP (1M)	0,5 ml
THF	15 ml
HNO_3	2 ml

Das maximal erreichte Konzentrationsverhältnis der Elemente betrug 640 : 1. Hier fand noch eine vollständige Trennung der benachbarten SE statt.

Für das Elementpaar Neodym-Promethium wurde ähnlich vorgegangen. Gleiche Mengen aktiven Neodyms wurden über einen Zeitraum von zehn Tagen auf die Säule aufgetragen. Bei gleichzeitiger Steigerung der zugesetzten, inaktiven Trägermenge sank der Gehalt des Tochterprodukts Promethium, so daß nach 240 Stunden bei einer Auflösung von 1,03 die Elemente noch in einem Konzentrationsverhältnis von 10^7 : 1 getrennt werden konnten.

Die quantitative Bestimmung der vorliegenden Menge Promethium in Abhängigkeit von der Zeit nach Bestrahlungsende setzt sich zusammen aus positiven Termen- Bildung durch ß-Zerfall von drei Neodymisotopen- und negativen Termen- ß-Zerfall von drei Promethiumisotopen. Die Berechnung wurde anhand von Gleichung 26 durchgeführt.

$$N_{Pm} = \frac{\sigma_{Nd} \cdot \phi \cdot N_{Nd}}{\lambda_{Pm}} \cdot \left[\frac{\lambda_{Pm}}{\lambda_{Pm} - \lambda_{Nd}} \cdot (1 - e^{-\lambda_{Nd} \cdot t_B}) \cdot (e^{-\lambda_{Nd} \cdot t} - e^{-\lambda_{Pm} \cdot t}) + e^{-\lambda_{Pm} \cdot t} \left[(1 - e^{-\lambda_{Pm} \cdot t_B}) + \frac{\lambda_{Pm}}{\lambda_{Nd} - \lambda_{Pm}} (e^{-\lambda_{Nd} \cdot t_B} - e^{-\lambda_{Pm} \cdot t_B}) \right] \right] . \quad (26)$$

Es bedeuten:

N_{Nd}, N_{Pm}	Anzahl der Atome von Neodym bzw. Promethium
λ_{Nd}, λ_{Pm}	spezifische Zerfallskonstanten $[s^{-1}]$
σ_{Nd},	Neutroneneinfangquerschnitte $[cm^2]$
ϕ	Neutronenfluß $(= 10^{14}\ cm^{-2} \cdot s^{-1})$
t_B	Bestrahlungsdauer $[s]$
t	Zeit nach Bestrahlungsende $[s]$

240 Stunden nach Bestrahlungsende errechnet sich der Promethiumgehalt zu $5 \cdot 10^{-4}$ µg.

Tabelle 29 gibt die charakteristischen Daten der Chromatogramme wieder.

Tabelle 29: Basisbreite, Retentionszeit, Auflösung und Zeit nach Bestrahlungsende als Funktion des Matrixgehaltes

Nd^* : 515 µg

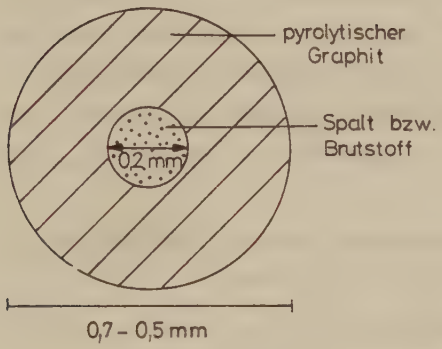
t [h]	Nd (inaktiv) [µg]	Retentionszeit [min]		Basisbreite [min]		Auflösung R
		Nd	Pm	Nd	Pm	
72	0	227	162	78	52	1,00
167	720	201	138	82	44	1,00
175	1440	266	188	104	23	1,23
192	2880	276	210	114	24	0,96
199	5760	264	192	120	33	0,94
221	8640	242	155	121	35	1,12
240	11520	249	168	122	36	1,03

Unterschiedliche Retentionszeiten des Neodyms werden zurückgeführt auf unterschiedliche Wassergehalte des Laufmittels, die in der gleichen Art auch die Elution des Promethium beeinflussen.
Unabhängig von den Retentionszeiten wachsen jedoch die Basisbreiten des Neodym-Peaks mit steigender, eingesetzter Menge der Matrix Neodym.

8. SELTENE ERDEN ALS SPALTPRODUKTE IN NEUTRONENAKTIVIERTEN KERNBRENNSTOFFEN

Die relative Häufigkeit von Seltenen Erden als Spaltprodukte, wie sie der Graphik in Kap. 1. zu entnehmen ist, weist auf die analytische Bedeutung von Verfahren hin, die insbesondere die Elemente hoher Halbwertszeiten (Sm-147, $T_{1/2} = 1{,}05 \cdot 10^{11}$ a) und Neutroneneinfangquerschnitte (Sm-149, $\sigma = 41000 \cdot 10^{-24}$ cm²) von übrigen Spaltprodukten abzutrennen vermögen.
Im Rahmen von säulenchromatogrphischen Untersuchungen wurden deshalb Kernbrennstoffe mit thermischen Neutronen aktiviert, nach kurzer Aufarbeitung über Säulen getrennt und spektroskopisch bestimmt.
Es gelangten zur Untersuchung sog. "coated particles" aus hochangereichertem Uran (93 % U-235) mit einer Schutzschicht aus pyrolytischem Graphit.

Abb. 37: Aufbau eines "coated particle"



Die Ummantelung verhindert eine Korrosion des Urans und eine direkte Abgabe entstandener Spaltprodukte an das umgebende Kühlmittel.

8.1. Berechnung des Abbrandes und der Zerfallsmenge an Seltenen Erden

Die Berechnung des Abbrandes "fifa" (fissions per initial fissionable atoms) errechnet sich aus

$$\text{fifa } [\%] = 100 \cdot (1 - e^{\exp(-\sigma_f \cdot \bar{\Phi} \cdot t)}) \qquad (27)$$

mit

σ_f = Spaltquerschnitt für U-235 mit thermischen Neutronen ($582{,}2 \cdot 10^{-24}$ cm²)

$\bar{\Phi}$ = Neutronenfluß ($7 \cdot 10^{13}$ $s^{-1} \cdot cm^{-2}$)

t = Bestrahlungsdauer ($5{,}45 \cdot 10^{5}$ s)

Der Abbrand ergibt sich zu 2,2 %.

Die entstandene Menge eines Spaltproduktes wird errechnet nach der Differentialgleichung 28:

$$\frac{dN_i}{dt} = N_u \cdot \sigma_f \cdot \bar{\Phi} \cdot \alpha - \lambda_i \cdot N_i - \sigma_i \cdot \bar{\Phi} \cdot N_i \qquad (28)$$

mit

N_i = Anzahl Atome des entstandenen Nuklids i

N_u = Anzahl Atome U-235 zu Beginn der Bestrahlung ($2{,}6 \cdot 10^{17}$); wegen des geringen Abbrandes als konstant anzusehen.

λ_i = spezifische Zerfallskonstante des Nuklids i

σ_i = Neutroneneinfangquerschnitt des Nuklids i

α = Spaltausbeutenkoeffizient für die totale Kettenausbeute

Die Lösung dieser inhomogenen Differentialgleichung, deren erster Teil die Entstehung des Nuklids bei der Spaltung, deren zweiter Teil den Abbau durch radioaktiven Zerfall und deren dritter Term den Abbau durch erneuten Neutroneneinfang beschreibt, führt zu dem Ausdruck 29

$$N_i(t) = \frac{N_u \cdot \sigma_f \cdot \bar{\Phi} \cdot \alpha}{\lambda_i + \sigma_i \cdot \bar{\Phi}} \left(1 - e \cdot \exp(-\lambda_i + \sigma_i \cdot \bar{\Phi}) t\right) \qquad (29)$$

Der dritte Term, der den Abbau durch Neutroneneinfang berücksichtigt, setzt bekannte Neutroneneinfangquerschnitte voraus. Für Pm-151 mit $\sigma_{Pm} < 700 \cdot 10^{-24}$ cm² ergeben sich aus Gleichung 29 mit und ohne Berücksichtigung des dritten Terms mit $N_{Pm} = 6{,}639 \cdot 10^{12}$ bzw. $N_{Pm} = 6{,}596 \cdot 10^{12}$ fast gleiche Werte, die die Geringfügigkeit des Terms veranschaulichen.
Als Lösung der vereinfachten Gleichung 29 verbleibt

$$N_i = \frac{N_u \cdot \sigma_f \cdot \bar{\Phi} \cdot \alpha}{\lambda_i} \left(1 - e \cdot \exp(-\lambda_i \cdot t)\right) \qquad (30)$$

Als entstandene Mengen ergaben sich für die Zeit 20 Stunden nach Bestrahlungsende (mit Parametern α und λ_i):

Tabelle 30: Zerfallsmenge an Seltenen Erden bei der Uranspaltung mit thermischen Neutronen

Nuklid	α	λ_i [s^{-1}]	M [g]
Ce-143	0,0595	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$	$2{,}47 \cdot 10^{-8}$
Nd-147	0,0213	$7{,}2 \cdot 10^{-7}$	$2{,}48 \cdot 10^{-8}$
Pm-151	0,00431	$6{,}7 \cdot 10^{-6}$	$1{,}66 \cdot 10^{-9}$
Sm-153	0,00164	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$9{,}78 \cdot 10^{-10}$
Eu-156	0,000133	$5{,}3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}73 \cdot 10^{-10}$

α = Spaltausbeutenkoeffizient

λ_i = spezifische Zerfallskonstante [s^{-1}]

M = Menge Zerfallsprodukt [g]

Anhand dieser Daten ist leicht zu ersehen, daß mit steigender Ordnungszahl die Zerfallsmenge an SE abnimmt. Als schwerstes und noch relevantes Zerfallsprodukt in der Reihe der SE ist zur Zeit Gadolinium als Isotop Gd-161 mit einer Auftrittswahrscheinlichkeit von $8{,}8 \cdot 10^{-5}$% anzusehen[60].

8.2. Experimentelles

Im Forschungsreaktor MERLIN der Kernforschungsanlage Jülich wurden fünf der "Coated particles" aktiviert. Dazu wurden die Graphitummantelung bereits vorher aufgebrochen, um das im Kern enthaltene UO_2 später einfacher lösen zu können. Für die Bestrahlung wurden die so vorbehandelten Kugeln in Markröhrchen (Ø = 2 mm, Wandstärke d = 0,10 mm) aus Quarzglas eingeschmolzen und durch Quarzwolle in einem größeren Quarzrohr (Ø = 8 mm, Länge l = 100 mm) fixiert. Die Aktivierungsdaten waren:

Anzahl	5
Gewicht	$5 \cdot 100$ µg
Durchmesser	0,65 mm
Kerndurchmesser	0,205 mm
Urangehalt relativ	22,19 %
absolut	103,5 µg U-235
Bestrahlungsdauer	$5{,}45 \cdot 10^5$ s
Neutronenfluß	$7 \cdot 10^{13}$ cm^{-2} · s^{-1}

In einem Aktivabzug des Zentralen Isotopenlabors der Ruhr-Universität Bochum wurden 18 Stunden nach Bestrahlungsende die Markröhrchen zerstoßen und die hochaktiven Partikel mit 1 ml Salpetersäure aufgekocht.

Radioaktive Jodisotope (J-130 - 133) wurden dabei freigesetzt. Die abgekühlte Probelösung wurde 1 : 10 mit Methanol verdünnt. Hiervon wurden zwischen 5 und 50 µl auf die Säule gebracht.

Dabei zeigte sich bei manchen Läufen, daß nach ca. 2 Stunden der Fluß zum Stillstand kam und die Säule austrocknete. Erst nach Wechsel der Laufrichtung und mehrfachem Spülen mit Lösungsmittel konnte die Betriebsfähigkeit wiederhergestellt werden.

Da eine radiolytische Zerstörung des Trägermaterials durch Belegung mit aktiven Nukliden am Säulenanfang nicht ausgeschlossen werden konnte, wurden aus Pasteurpipetten kleine Vorsäulen mit 5 cm Länge gefertigt, mit silanisiertem Kieselgel gefüllt und vor die Hauptsäulen geschaltet. Hierdurch wurde es ermöglicht, daß auch nach mehreren Versuchen die Säulen einwandfrei durchlässig waren. Eine Beeinträchtigung der Retentionszeiten der Seltenen Erden konnte nicht festgestellt werden.

8.3. Trennung von Kernbrennstoffen mit nachfolgender gamma-spektroskopischer Bestimmung

Es wurden die Emissionsspektren eines "coated particle" vor und nach einer Säulentrennung aufgenommen. Ohne vorherige Auftrennung konnten dabei die Spaltprodukte der Tabelle 31 nachgewiesen werden. Die aufgeführten Zählraten beziehen sich auf die unterstrichenen Hauptemissionslinien.

Tabelle 31: Ohne Auftrennung nachgewiesene Spaltprodukte mit ihren Emissionslinien

Nuklid	Emissionslinien [keV]	Zählrate
La-140	1595; 487; 329	13478
Ce-141	145	67833
-144	134	
Nd-147	91; 533	13507
Zr- 95	756; 724	18483
Nb- 95	765	15602
Mo- 99	740; 181; 780	
Tc- 99	140	
Ru-103	497; 610	19142
J -131	365; 637; 284	
-132	668; 773; 995	
Ba-140	537; 163; 305	15347

Die Aufnahmebedingungen waren:

Meßzeit	500 s
Abstand Probe-Detektor	Direktkontakt

Das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 39 wiedergegeben.

Mit einem Laufmittel aus

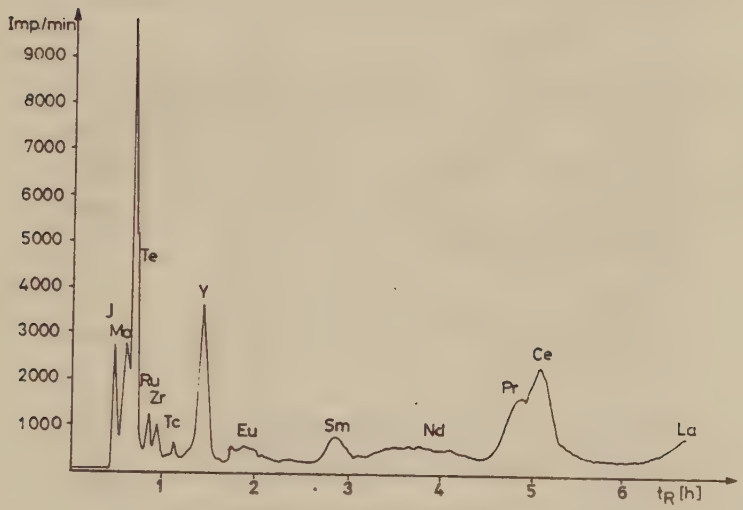
Diethylether	100 ml
HDEHP (1M)	0,5 ml
THF	3 ml
HNO_3	2,5 ml

wurde zehn Tage nach Bestrahlungsende eine Lösung der "coated particles" analysiert. Die säulenchromatographischen Bedingungen waren dabei:

eingespritztes Volumen	50 µl
Säulen	1 Vorsäule, sil. Kieselgel
	2 Lobar A Fertigsäulen,
	Kieselgel 60
Detektorvollausschlag	10 counts/ min
Papiervorschub	50 mm/ hr

Die Elementzuordnungen des Chromatogramms der Abbildung 38 erfolgten mittels bekannter Retentionszeiten (SE) oder gamma-spektrometrischer Bestimmung nach Fraktionierung des Eluats.

Abb. 38: Trennung von Spaltprodukten und Seltenen Erden in dem Laufmittel Diethylether/ HDEHP/ THF/ HNO_3 (100:0,5(1M):3:2,5)



Während in gamma-spektroskopisch vermessenen Fraktionen mit SE keine Verunreingungen durch Nachbarelemente festgestellt werden konnten, zeigten die Nuklide des Niobs, Zirkoniums und Rutheniums starke Schweifbildung.

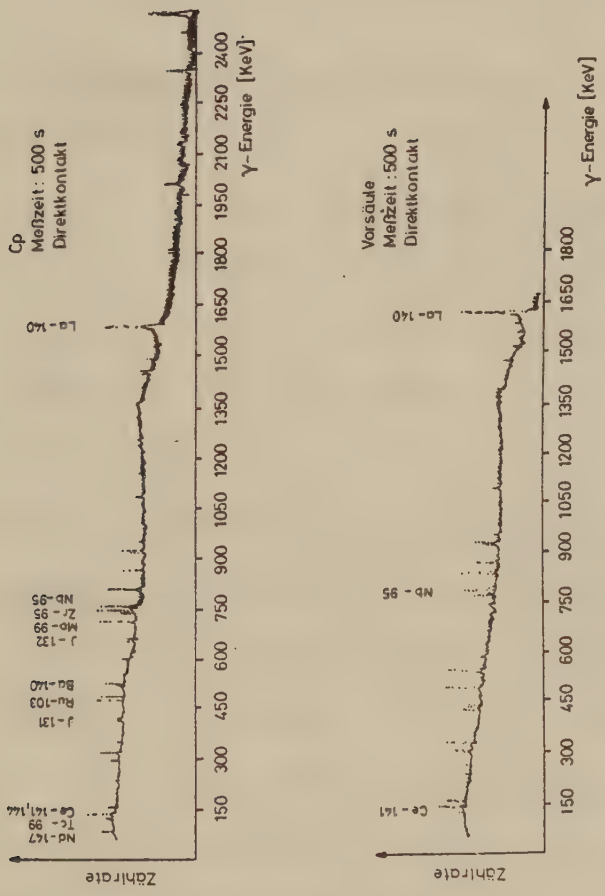
Nach der säulenchromatographischen Trennung, die die Identifizierung von sechs Seltenerdelementen und sechs weiteren Spaltprodukten erlaubte, wurden in allen Fraktionen bei der gamma-spektroskopischen Vermessung Emissionslinien des Isotops La-140 gefunden.
Da die Belegung der Vorsäule ebenfalls untersucht und unter anderen dort das Spaltprodukt Ba-140 gefunden wurde, ergab sich als Erklärung eine ständige Elution des durch β^--Zerfall von Barium entstehenden Lanthans:

$$\text{Ba-140} \xrightarrow[12,8]{\beta^-} \text{La-140} \xrightarrow[40,2]{\beta^-} \text{Ce-140} \qquad (31)$$

In Abbildung 39 sind die Spektren eines "coated particle" und einer Vorsäule nach einer Trennung festgehalten. Die Aufnahmebedingungen für das Gamma-Spektrum waren:

Meßzeit	500 s
Abstand Probe-Detektor	Direktkontakt

Abb. 39: Spektren eines "coated particle" und einer Vorsäule nach einer Trennung



Folgende Gamma-Linien wurden bei der Aufnahme des Spektrums der Vorsäule gefunden und zugeordnet:

Tabelle 32: Auf der Vorsäule verbliebene Spaltprodukte mit ihren Gamma-Energien

Nuklid	Energie [keV]	Zählrate [Imp/ 500 s]
Nb- 95	765	3742
Ba-140	537; 163; 305	12146
La-140	1595; 487; 329	8446
Ce-141	145	19457
-144	134	-----

Es zeigte sich demnach eine Belegung der Vorsäule mit Isotopen des Niobs, Bariums, Lanthans und Cers.

Lanthan-140 wird durch den oben beschriebenen Zerfall von Barium-140 nachgeliefert.
Die Nuklide Cer-141 und Cer-144 sind aus der Reihe der Isotope des Cers die langlebigsten ($T_{1/2}$= 32,5 d; $T_{1/2}$= 284,8 d). Möglicherweise verbleiben sie durch Oxidation von Cer(III) zu Cer(IV) auf der Vorsäule, ohne daß sie eluiert werden.
Da in den ersten Fraktionen des Säuleneluats Gamma-Linien des Niobs mit unterschiedlichen Zählraten festgestellt wurden, ist eine langsame Elution des Nuklids von der Vorsäule anzunehmen.

9. ISOTOPIEEFFEKTE BEI DER TRENNUNG SELTENER ERDEN

Isotopieeffekte bei der Trennung Seltener Erden wurden von AALTONEN[43] und IHLE[44] beobachtet, die Sm^{3+}-Ionen von dem Kationenaustauscher AG-50W-X4 (Bio-Rad) mit einer 0,2 molaren, wässrigen Lösung von Ammonium-α-hydroxybutyrat (pH = 4,45 ± 0,02) eluierten. Der Trennfaktor war 1,00019 ± 0,00009 für die Isotope Sm-144 : Sm-154.
WEUSTER[46] erzielte bei der HPLC-Trennung der Lanthaniden auf Kieselgel-Säulen mit dem Laufmittel Di-isopropylether/ THF/ Salpetersäure eine Anreicherung des schwereren Isotops am Beginn der Elutionskurve. Der Gesamttrennfaktor betrug 1,0638.

Es sollte nun mittels Niederdrucksäulenchromatographie versucht werden, die Empfindlichkeit der HDEHP-haltigen Laufmittelsysteme zu Anreicherungen von Cer-Isotopen zu nutzen. Die Identifizierung der Isotope erfolgte gamma-spektroskopisch in Fraktionen des Säuleneluats.

9.1. Bestimmung des Trennfaktors

Die Anreicherung eines Isotopes wird beschrieben durch die Erhöhung seines Molenbruches von x auf x'. Der Trennfaktor α ist definiert als:

$$\alpha = \frac{x'}{1-x'} \Big/ \frac{x}{1-x} \qquad (32)$$

Bei den allgemein sehr kleinen Werten kann folgende Näherung benutzt werden:

$$\alpha = \frac{x'}{x} \qquad (33)$$

Für eine Verteilung mit insgesamt s Schritten gilt der Gesamttrennfaktor A:

$$A = \alpha^s \qquad (34)$$

Für Ionenaustauschvorgänge und säulenchromatographische Trennungen empfiehlt es sich, den von HEUMANN[45] eingeführten Gesamttrennfaktor G zu benutzen:

$$G = \frac{\text{Isotopenverhältnis in der Kopffraktion}}{\text{Isotopenverhältnis in der Schwanzfraktion}} \qquad (35)$$

9.2. Isotopieeffekte beim säulenchromatographischen Transport von Cer

Die Untersuchungen erfolgten auf einer Fertigsäule Lobar A, Kieselgel 60. Das Laufmittel war:

Diethylether	100 ml
HDEHP (1M)	0,5 ml
THF	3 ml
HNO_3	3 ml

Die Elution des Cer erfolgte nach 3,3 Stunden. Das Eluat wurde in 12 Volumenteile zu je 10,4 ml fraktioniert aufgefangen (Durchfluß: 1,3 ml/ min) und gamma-spektrometrisch vermessen.

Die Berechnung der Isotopenverhältnisse erfolgte durch Quotientenbildung aus den Zählraten der für die Isotope charakteristischen Emissionslinien. Tabelle 33 gibt die wichtigsten Daten aller Cer-Isotope wieder.

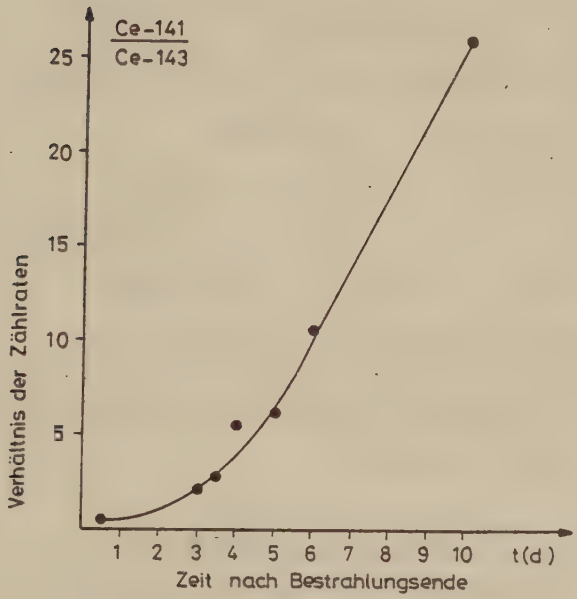
In Tabelle 34 sind die Ergebnisse einer säulenchromatographischen Trennung zusammengefaßt.

Tabelle 33: Kenndaten der Nuklide Ce-136 - Ce-143

Häufigkeit [%]	stabiles Nuklid	aktives Nuklid	$T_{1/2}$	E [keV]	P [%]
0,193	Ce-136	Ce-137	9 h	446	2,3
		Ce-137m	34,3 h	255	11
0,26	Ce-138	Ce-139	137,5 d	166	81
		Ce-139m	56 s	754	93
88,48	Ce-140	Ce-141	32,5 d	145	48
11,07	Ce-142	Ce-143	33 h	293	46

Aufgrund der Halbwertzeiten und der Häufigkeit in der natürlichen Zusammensetzung wurden die Nuklide Ce-141 und Ce-143 untersucht.
Es wurde festgestellt, daß mit zunehmender Zeit nach Bestrahlungsende wegen der unterschiedlichen Halbwertzeiten die Zählratenverhältnisse von $Z_{Ce-141} : Z_{Ce-143}$ abnahmen. Wie sich nach umfangreichen Versuchen jedoch herausstellte, war für eine gute Bestimmung des Isotopenverhältnisses ein Verhältnis der Zählraten kleiner 5 erforderlich.
Der nachfolgenden Abbildung 40 ist zu entnehmen, daß die günstigsten Meßbedingungen damit bis ca. vier Tage nach Bestrahlungsende vorlagen.

Abb. 40: Zeitliche Abhängigkeit der Isotopenverhältnisse von Ce-141 : Ce-143



Die Bestrahlungsdaten waren für diese Meßreihe:

Neutronenfluß	$7 \cdot 10^{13}$ $cm^{-2} . s^{-1}$
Bestrahlunszeit	24 h

Um Fehler durch unterschiedliche Geometrie der Proben bei der gamma-spektrometrischen Vermessung auszuschließen, waren alle Proben wie Fraktionen der Säulentrennung im Volumen identisch. Die gamma-spektrometrischen Meßbedingungen waren gleichbleibend:

Abstand Probe-Detektor	Direktkontakt
Volumen der Probe	10,4 ml
Meßzeit	120 s

Tabelle 34 gibt die Isotopenverhältnisse wieder, die innerhalb der Fraktionen einer säulenchromatographischen Trennung gemessen wurden. Sie enthält weiterhin die damit verbundenen relativen Standardabweichungen (nach Gleichung 6):

Tabelle 34: Isotopenverhältnisse der Fraktionen 1 - 12 (1 = Anfang, 12 = Ende des Cer-Peaks) und des Standards

Fraktion	$\frac{\text{Zählrate Ce-141}}{\text{Zählrate Ce-143}}$	s_{rel} [%]
1	2,67	3,13
2	2,80	1,43
3	2,83	0,85
4	2,83	0,71
5	2,80	0,76
6	2,89	0,75
7	2,91	0,80
8	2,93	0,91

Fortsetzung Tabelle 34:

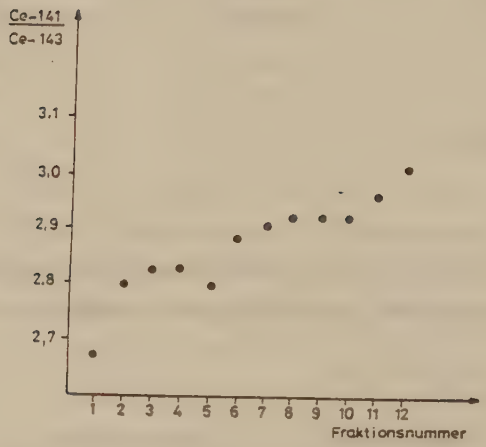
Fraktion	$\frac{\text{Zählrate Ce-141}}{\text{Zählrate Ce-143}}$	s_{rel} [%]
9	2,93	1,01
10	2,93	1,20
11	2,97	1,76
12	3,02	1,92
Standard	3,00	0,78

Der Fehler für das Verhältnis der Isotope ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

$$s = \sqrt{s_1^2 + s_2^2} \qquad (36)$$

Trägt man die Verhältnisse der Zählraten der Isotope gegen die Fraktionsnummern auf, so wird erkennbar, daß eine Abreicherung des leichteren Isotops am Anfang des Cer-Peaks stattgefunden hat. Dies drückt sich in den gegenüber den Werten des Standards kleineren Zahlenwerten der Zählratenverhältnisse aus.
Dieser Isotopeneffekt ist in Abbildung 41 dargestellt.

Abb. 41: Verhältnisse der Zählraten von Ce-141 zu Ce-143 nach Fraktionierung eines Cer-Peaks im Laufmittel Diethylether/ HDEHP(1M)/ THF/ HNO_3 (100/ 0,5/ 3/ 3)



Das mit der Fraktionsnummer steigende Verhältnis von Ce-141 : Ce-143 zeigt, daß- wie immer in diesem zur Trennung der Lanthaniden benutzten Laufmittelsystem- das schwerere Element zuerst eluiert wird.

Der Gesamttrennfaktor beträgt $G = \frac{2,67}{3,02} = 0,884$.

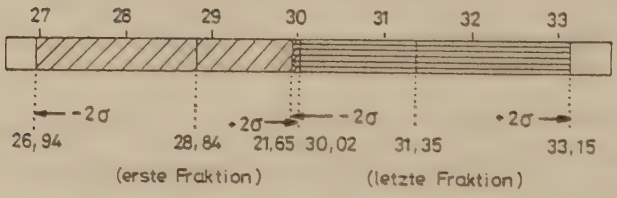
Bei Zugrundelegung einer Abweichung von 3σ um die Werte der Isotopenverhältnisse zu Beginn und Ende der Elution unterscheiden sich die gemessenen Verhältnisse nur mit geringer, statistischer Sicherheit. Dies sei noch in der Darstellung einer zweiten Meßreihe beschrieben. Diese wies, wie sechs weitere durchgeführte Untersuchungen, jedoch immer zur gleichen Tendenz der Abreicherung des leichteren Isotops am Anfang der Elutionskurve.

Es wurden die Isotopenverhältnisse in allen Fraktionen des Eluats errechnet und mit den eines nicht chromatographierten Standards verglichen. Dabei ergab sich bei Berücksichtigung eines 2σ -Bereiches der Standardabweichung der Meßergebnisse eine Durchschnittsmenge der Isotopenverhältnisse von Kopf- und Schwanzfraktion. Dies ist in Abbildung 42 dargestellt.

Der Gesamttrennfaktor bei dieser Untersuchung betrug

$$G = \frac{28,48}{31,35} = 0,91.$$

Abb. 42: Mittelwert und 2σ -Bereiche der Isotopenverhältnisse Ce-141 : Ce-143



10. CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNGEN WEITERER SPALTPRODUKTE UND NEBENGRUPPENELEMENTE

Die Tatsache, daß mit den bekannten Laufmittelsystemen aus Ethern, Organophosphorsäuren und Salpetersäure f-Nebengruppenelemente getrennt werden konnten, legte die Vermutung nahe, auch weitere Kationen dünnschicht- und säulenchromatographisch voneinander trennen und isolieren zu können.

Im folgenden sollen insbesondere die radiochemisch interessanten Mutter-Tochter-Nuklidpaare
Tellur-Jod, Molybdän-Technetium und
Ruthenium- Rhodium
untersucht werden. Systematische Untersuchungen zeigten ebenfalls ein analytisch interessantes Laufverhalten der Edelmetalle Ag, Pd, Au und Pt und die Möglichkeit einer schnellen Abtrennung dieser Elemente im ppm-Bereich von einer Cu-Matrix.
Darüber soll im nächsten Kapitel berichtet werden.

10.1. Dünnschichtchromatographische Trennungen von Mutter-Tochter-Nuklidpaaren nach Aktivierung mit thermischen Neutronen

10.1.1. Trennung Tellur-Jod

Im folgenden wird eine schnelle und einfache Trennmethode zur Identifizierung der Elemente Tellur und Jod beschrieben. Während diese bei der Kernspaltung von Uran trägerfrei entstehen, wurden sie hier zusammen mit inaktiven Trägern chromatographisch nach Neutronenaktivierung von Tellur untersucht.
Gleichung 37 gibt die Zerfallsreihe der Tellurisotope wieder:

$$^{126}Te(n,\gamma)\ ^{127}Te \xrightarrow[9{,}35\ h]{\beta^-}\ ^{127}J \xrightarrow[25\ min]{\beta^-}\ ^{127}Xe \qquad (37a)$$

$$^{128}Te(n,\gamma)\ ^{129}Te \xrightarrow[33{,}6\ d]{\beta^-}\ ^{129}J \xrightarrow[1{,}6\cdot 10^7\ a]{\beta^-}\ ^{129}Xe \qquad (37b)$$

$$^{130}Te(n,\gamma)\ ^{131}Te \xrightarrow[30\ h]{\beta^-}\ ^{131}J \xrightarrow[8{,}04\ d]{\beta^-}\ ^{131}Xe \qquad (37c)$$

24 Stunden nach Bestrahlungsende konnten nur noch folgende Nuklide gamma-spektroskopisch nachgewiesen werden: ^{127}Te, ^{129}Te-m, ^{131}Te-m und ^{131}J.

Zur gamma-spektroskopischen Bestimmung und Identifizierung wurden folgende Nuklide untersucht:

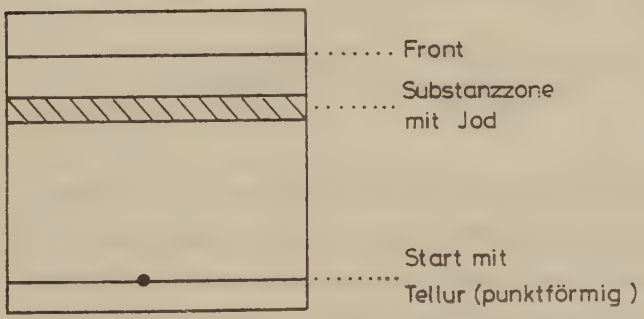
$^{131}Te\text{-}m$ E_γ = 774 keV P_{774} = 38%

^{131}J E_γ = 364 keV P_{364} = 82%

Die Trennung der Elemente erfolgte auf DC-Platten mit silanisiertem Kieselgel. Durch systematische Untersuchungen wurde die Laufmittelzusammensetzung aus HDEHP, THF und HNO_3 (65%) optimiert.

Während bei allen THF-haltigen Laufmitteln Tellur punktförmig am Start verblieb, wurde Jod innerhalb einer breiten Subsranzzone unterhalb der Front verteilt. Dies ist in Abbildung 43 dargestellt.

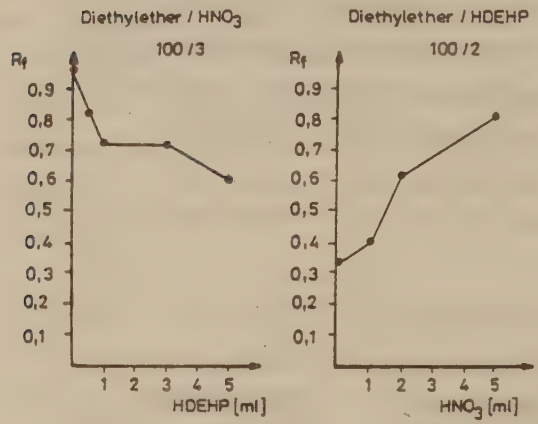
Abb. 43: Verteilung von Jod in Laufmitteln ohne THF



Die Indizierung erfolgte mit Natriumdiethyldithiocarbaminatlösung für Tellur, mit dem FFCA.Reagenz für Jod und für beide zusätzlich autoradiographisch (Expositionszeit: 1 min).

Bei Variation der Laufmittel ergaben Untersuchungen, daß bei steigendem HDEHP-Gehalt die R_f-Werte abnahmen. Für steigenden Säuregehalt wurde eine Zunahme der R_f-Werte gemessen (Abb. 44):

Abb. 44: Abhängigkeit der R_f-Werte für ^{131}J von HDEHP- und Salpetersäuregehalt des Laufmittels Diethylether/ HDEHP/ HNO_3



Für eine Trennung von Tellur-Jod war das Laufmittel Diethylether/ HDEHP/ HNO_3 (100/ 1/ 3) sehr geeignet. Es wurden außerdem die getrennten Mengen von Jod und sowohl aktiver als auch inaktiver Anteil von Tellur berechnet und in Tabelle 35 zusammengefaßt.

Tabelle 35: Eingesetzte und transportierte Mengen Te-131 m und J-131

Standard Te-131 m aktiv / gesamt [g]	J-131 trägerfrei [g]	J-131 in der Zone von Te-131 m [g]	J-131 in der Zone im Frontbereich [g]
$3{,}51 \cdot 10^{-13}$ / $1{,}53 \cdot 10^{-7}$	$1{,}18 \cdot 10^{-11}$	$3{,}76 \cdot 10^{-13}$	$7{,}04 \cdot 10^{-12}$

Meßzeit 100 s

Abstand Probe-Detektor Direktkontakt

Die Berechnung erfolgte dabei über die in Kap. 4.4. hergeleiteten Beziehungen zur gamma-spektrometrischen, quantitativen Bestimmung von aktiven Nukliden.

10.1.2. Trennung Molybdän-Technetium

Bisherige Gewinnungsverfahren für Technetium[52,53] beruhten auf unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten bei der extraktiven Abtrennung aus Spaltprodukten mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform oder säulenchromatographischer Reinigung von aktivem $(NH_4)_2MoO_4$ mit $ZrO_2 \times nH_2O$ als Sorbens und 0,01 M HCl und Ethanol als Eluens[42].
Schnelle und einfache Trennverfahren sind hier wünschenswert. Deshalb wurden im folgenden Kapitel neue dünnschicht- und säulenchromatographische Methoden zur trägerfreien Darstellung von Technetium entwickelt.

Die Neutronenaktivierung von Molybdän liefert folgende Nuklide der nachstehenden Zerfallsreihen:

$$^{92}Mo(n,\gamma)\,^{93}Mo \xrightarrow[7\ h]{\beta^-} {}^{93}Tc \xrightarrow[44\ min]{\beta^-} \qquad (38a)$$

$$^{98}Mo(n,\gamma)\,^{99}Mo \xrightarrow[66\ h]{\beta^-} {}^{99}Tc \xrightarrow[2{,}1\cdot10^5\,a]{\beta^-} \qquad (38b)$$

$$^{99}Tc\text{-}m \xrightarrow[6\ h]{\beta^-} \qquad (38c)$$

$$^{100}Mo(n,\gamma)\,^{101}Mo \xrightarrow[14\ min]{\beta^-} {}^{101}Tc \xrightarrow[14\ min]{\beta^-} \qquad (38d)$$

Gamma-spektrometrisch untersucht wurden die Nuklide:

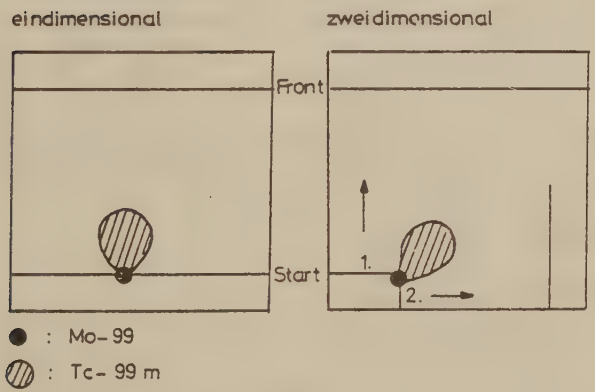
^{99}Mo: E_γ = 180 keV P_{180} = 13%

^{99}Tc: E_γ = 140 keV P_{140} = 91%

Die Identifizierung von Substanzflecken auf DC-Platten erfolgte autoradiographisch (Expostionszeit: 20 min).

Mit Diethylether als Laufmittel verblieb Mo-99 punktförmig am Start, während sich Tc-99m glockenförmig in Laufmittelrichtung um den Startpunkt verteilte. Die Ergebnisse der ein- bzw. zweidimensionalen Trennung im Laufmittel Diethylether zeigt Abbildung 45.

Abb. 45: Verteilung von Tc-99m und Mo-99 im Laufmittel Diethylether



Im folgenden wurde die Güte der Trennung anhand des Dekontaminationsfaktors G diskutiert. Dieser ist definiert als:

$$G = \frac{Z^{*}_{\text{Element 1}}}{Z_{\text{Element 1}}} \qquad (39)$$

$Z^{*}_{\text{Element 1}}$ = Zählrate des Elements 1 in der Substanzzone des Elements 2

$Z_{\text{Element 1}}$ = Gesamtzählrate des Elements 1

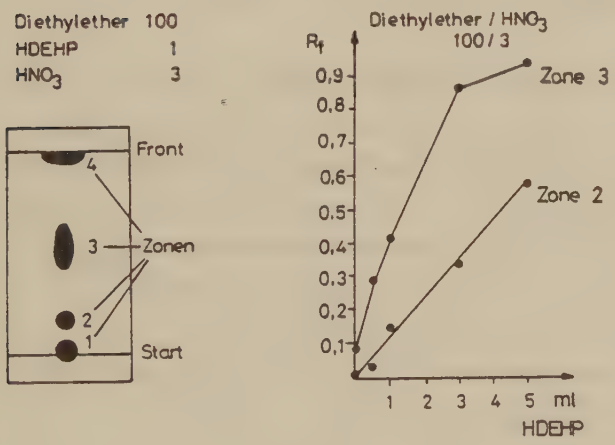
Die um den Faktor 10 größere Abtrennung von Tc aus der Mo-Substanzzone bei zweidimensionaler Trennung ist den Dekontaminationsfaktoren der Tabelle 36 zu entnehmen. Diese zeigt weiterhin die prozentuale Anreicherung von Tc.

Tabelle 36: Dekontaminationsfaktor und Anreicherung von Tc-99m bei ein- und zweidimensionaler DC-Trennung

DC-Trennung	Dekonatminations-faktor G	Anreicherung [%]
eindimensional	$3{,}8 \cdot 10^{-1}$	62
zweidimensional	$3 \cdot 10^{-2}$	97

In HDEHP-haltigen Laufmitteln wurde eine Aufspaltung in vier Substanzzonen beobachtet. In allen Zonen wurden gamma-spektroskopisch Isotope des Molybdäns und des Technetiums festgestellt. Die Variation des Salpetersäuregehaltes des Laufmittels hatte dabei keinen Einfluß auf das Verhältnis von Mo-99 zu Tc-99m. Abbildung 46 zeigt das unterschiedliche Laufverhalten der Substanzzonen.

Abb. 46: Substanzzonen und R_f-Werte beim Transport von Mo-99 und Tc-99m im Laufmittel Diethylether/ HDEHP/ HNO_3



Wesentlich ist jedoch die einfache und einheitliche Abtrennung von Technetium aus Molybdän durch reinen Diethylether, die ebenfalls nicht durch Di-isopropylether oder Laufmittel aus Di-isopropylether/ HNO_3 erreicht werden konnte.

10.1.3. Trennung Ruthenium-Rhodium

Die auch bei der Kernspaltung von Uran entstehenden aktiven Nuklide des Rutheniums und Rhodiums können aufgrund ihres chemischen Verhaltens nur schwer von Uran und Plutonium abgetrennt werden.
An Modellösungen wurde ihr analytisches Verhalten in den untersuchten Laufmittelsystemen Diethylether/ HDEHP/ HNO_3 überprüft. Dazu wurde Ruthenium mit thermischen Neutronen aktiviert. Es entstanden dabei folgende Nuklide nach den Zerfallsgleichungen 40a - 40c:

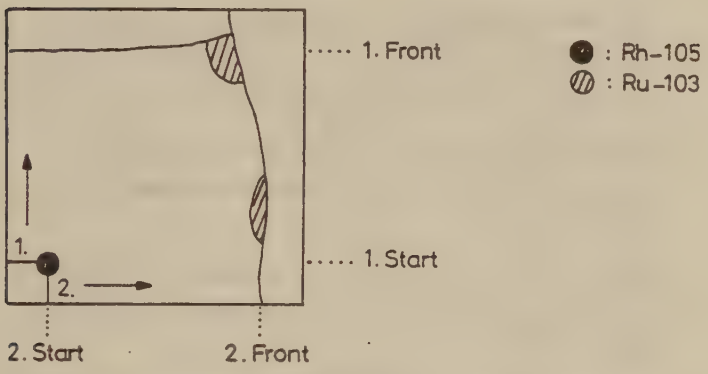
$$^{96}Ru(n,\gamma)^{97}Ru \xrightarrow[2,9\ d]{\beta^-} {}^{97}Rh \xrightarrow[40\ min]{\beta^-} \qquad (40a)$$

$$^{102}Ru(n,\gamma)^{103}Ru \xrightarrow[40\ d]{\beta^-} {}^{103}Rh \qquad (40b)$$

$$^{104}Ru(n,\gamma)^{105}Ru \xrightarrow[4,44\ h]{\beta^-} {}^{105}Rh \xrightarrow[35,5\ h]{\beta^-} \qquad (40c)$$

In systematischen Untersuchungen erwies sich das Laufmittel aus Diethylether/ HDEHP/ HNO_3 (100/ 9/ 7,5) als geeignet zur Trennung dieser Mutter-Tochter-Nuklide. Abbildung 47 zeigt das Ergebnis einer zweidimensionalen DC-Trennung.

Abb. 47: Zweidimensionales Trennverfahren zur Trennung von Ru-103 und Rh-105



Laufmittel: Diethylether-100, HDEHP-9, HNO_3-7,5 ml

Hiermit gelang es zu zeigen, daß in den bekannten Laufmittelsystemen durch einfache Variationen der Solvenszusammensetzungen auch Nebengruppenelemente mit dünnschichtchromatographischen Methoden zu trennen sind.

10.2. Dünnschichtchromatographische Trennungen von Edelmetallen

Bei systematischen Untersuchungen zum Transport und zur Trennung analytisch interessanter Kationen in bekannten Laufmittelsystemen stellte sich heraus, daß sich besonders die Edelmetalle Platin, Gold, Silber und Palladium gut dünnschichtchromatographisch trennen ließen.

Zunächst wurde das chromatographische Verhalten des Mutter-Tochter-Nuklidpaares Palladium-Silber untersucht.

Das Nuklid Ag-111 verblieb hierbei in allen Laufmitteln quantitativ am Start.

In allen HDEHP-haltigen Laufmitteln, Diethylether, Di-isopropylether sowie in Lösungen ohne THF und ohne Salpetersäure verblieb auch Pd-109 punktförmig auf der Startlinie.

In verschiedenen Kombinationen der Solventien erfolgte eine Verteilung bis zur Frontlinie.

Platin und Gold bilden ebenfalls ein Mutter-Tochter-Nuklidpaar. In HDEHP-haltigen Laufmitteln verblieb Pt-197 quantitativ am Start, während Au-199 punktförmig transportiert wurde. HDEHP- und Säuregehalt erhöhten die R_f-Werte des Elementes (siehe Tab. 37).

Tabelle 37: R_f-Werte für die quantitative Trennung von Platin und Gold

Laufmittel Di-isopropylether/ THF/ HNO_3	R_f-Wert Pt-197	Au-199
100/ 0/6	Start	Start
100/ 40/6	Start	0,60
100/ 60/6	0,29	0,77
100/ 80/6	0,41	0,84
100/ 80/7	0,49	0,88
100/ 90/7	0,55	0,96
100/100/7	0,78	0,99

Bei allen Variationen der Säurekonzentrationen von 0 - 12 ml konnten die Nuklide voneinander getrennt werden. Au-199 lief dabei immer mit dem höheren R_f-Wert.

Von analytischem Interesse ist also hier die Möglichkeit, die Edelmetalle Ag, Pt und Au bzw. Pd, Pt und Au schnell dünnschichtchromatographisch voneinander trennen zu können.
Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, kann ebenfalls noch das Element Kupfer- auch in sehr großem Überschuß- von diesen Elementen abgetrennt werden.

10.3. Abtrennung von Edelmetallverunreinigungen aus Kupfer

Die in Kap. 10.2. erhaltenen Ergebnisse über das dünnschichtchromatographische Verhalten von neutronenaktivierten Edelmetallen führten zu Reinheitsuntersuchungen an metallischem Kupfer. Eingesetzt wurd Kupfer der Fa. MERCK mit 99,8% Reinheit. Die Aktivierungsanalyse mit thermischen Neutronen führte hierbei insbesonders zu Cu-64, welches aufgrund seiner extrem hohen Aktivität eine direkte, gamma-spektroskopische Bestimmung von Verunreinigungen unmöglich machte:

$$^{63}Cu(n,\gamma)^{64}Cu \xrightarrow[12,7\ h]{\beta^-} {}^{64}Zn \qquad (41a)$$

$$^{65}Cu(n,\gamma)^{66}Cu \xrightarrow[5,1\ min]{\beta^-} {}^{66}Zn \qquad (41b)$$

Erst 24 Stunden nach Bestrahlunsgende konnte Cu-64 mit den Gamma-Energien E_γ= 511 keV und E_γ= 1346 keV spektroskopisch vermessen werden. Auch hier konnten noch keine Verunreinigungen festgestellt werden.

Erst eine dünnschichtchromatographische Auftrennung erbrachte die Möglichkeit, durch Abtrennen der Hauptaktivität des Cu-64 auch kleinste Mengen von Edelmetallverunreinigungen zu erfassen und quantitativ zu bestimmen. Dabei erfolgte die Identifizierung auf der DC-Platte autoradiographisch (Expositionszeit: 1 min für Cu, 60 min für Verunreinigungen). Kupfer konnte zusätzlich durch Ansprühen mit einer 0,1%igen Xylenolorangelösung als violetter Komplex indiziert werden.
Da ohne THF im Laufmittel für Silber und Palladium kein Transport erfolgte, mit THF jedoch sich Trennmöglichkeiten für Platin und Gold ergeben hatten, wurde das Laufmittel

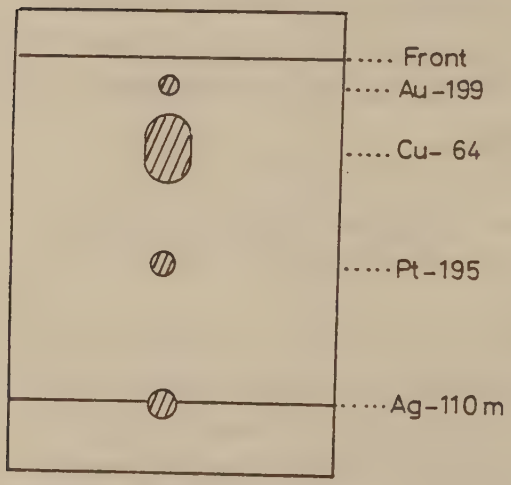
Di-isopropylether	100 ml
THF	80 ml
HNO_3	7 ml

gewählt. In ihm gelang die Abtrennung von drei Edelmetallen aus der Kupfermatrix. Tabelle 38 gibt die R_f-Werte und die Gamma-Energien der betrachteten Nuklide wieder. Die Abtrennung der Verunreinigungen ist in Abbildung 48 wiedergegeben.

Tabelle 38: Edelmetallspuren in metallischem Kupfer

Nuklid	E [keV]	R_f-Wert
Cu- 64	511	0,691
Ag-110 m	658	Start
Pt-195 m	99	0,411
Au-199	159	0,883

Abb. 48: Abtrennung von Edelmetallen aus Kupfer



Laufmittel: Di-isopropylether-100, THF-80, HNO_3-7 ml

Die quantitative Bestimmung erfolgte nun gammaspektrometrisch nach Ablösen der Substanzzonen von der DC-Platte. Die Meßbedingungen waren:

Meßzeit 5 s für Cu
1000 s für Verunreinigungen

Abstand Probe-Detektor Direktkontakt

Die Ergebnisse der Tabelle 39 stellen Mittelwerte aus 12 Messungen einer Probe dar. Während die bestrahlte Menge Kupfer durch Einwaage vor der Aktivierung gemessen worden war, wurden die Massen der Verunreinigungen mit Hilfe der Aktivierungsgleichung und des bekannten Ansprechvermögens aus der gemessenen Aktivität errechnet.

Tabelle 39: Quantitative Bestimmung von Verunreinigungen in 4,91 µg Kupfer

Nuklid	E [keV]	Mittelwert der Zählrate [Ips]	s_{rel} [%]	Masse aktiv [g]	inaktiv + aktiv [g]
Cu-64 Standard	511	$1{,}61 \cdot 10^{9}$	0,1		
Ag-110m	658	$1{,}6 \cdot 10^{4}$	0,794	$3{,}3 \cdot 10^{-13}$	$6{,}65 \cdot 10^{-11}$
Pt-195m	99	53	13,74	$1{,}86 \cdot 10^{-16}$	$3{,}86 \cdot 10^{-11}$
Cu-64	511	$1{,}59 \cdot 10^{9}$	0,1	$9{,}61 \cdot 10^{-11}$	$4{,}91 \cdot 10^{-6}$
Au-199	159	$6{,}7 \cdot 10^{4}$	0,387	$5{,}38 \cdot 10^{-14}$	$1{,}44 \cdot 10^{-11}$

Die Berechnung der Standardabweichung erfolgte nach Gleichung 6. Mit diesem Verfahren gelang es, in $4{,}91 \cdot 10^{-6}$g Kupfer folgende Edelmetallverunreinigungen nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen:

$6{,}65 \cdot 10^{-11}$ g Silber $\triangleq$ 0,1 ppm
$3{,}86 \cdot 10^{-11}$ g Platin $\triangleq$ 7,86 ppm
$1{,}44 \cdot 10^{-11}$ g Gold $\triangleq$ 2,9 ppm

Bemerkenswert ist, daß die Analysenzeit von der Auflösung des metallischen Kupfer bis zur gamma-spektrometrischen Bestimmung hier nur ca. zwei Stunden betrug.

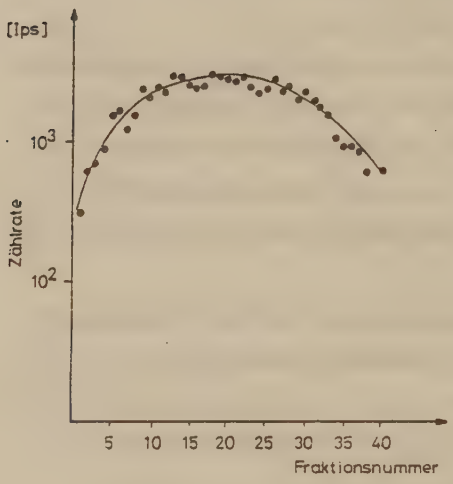
10.4. Säulenchromatographische Trennung von Molybdän-Technetium

Wegen der außerordentlichen Bedeutung des Technetium in der diagnostischen Medizin wurde versucht, die in Kap. 10.1.2. beschriebene Trennung von Molybdän-Technetium auf DC-Platten auf präparative Maßstäbe der Niederdrucksäulenchromatographie zu übertragen.

Besonders vorteilhaft ist hier, daß als Laufmittel reiner Diethylether eingesetzt werden konnte.

Es wurden zwei Säulen mit einer Gesamtlänge von 30 cm benutzt. Das Sorbens war Kieselgel 60 silanisiert. Der hydrostatische Druck des Vorratsgefäßes mit Diethylether als Laufmittel bewirkte einen Durchfluß von 0,5 ml/ min. Es wurden 40 Fraktionen zu je 25 min (≙ 12,5 ml) aufgefangen.
Abbildung 49 zeigt die Elutionskurve von Tc-99m. Molybdän blieb quantitativ am Anfang der Säule und wurde nicht eluiert.

Abb. 49: Elution von Tc-99m mit Diethylether



Die quantitative Bestimmung des eluierten Technetium erfolgte gamma-spektroskopisch bei gleichen Bedingungen durch Vergleich mit einem Standard aus Molybdän-Technetium:

Meßzeit	100 s
Abstand Probe-Detektor	Direktkontakt
Volumen der Probe	12, 5ml

Unter Berücksichtigung des Ansprechvermögens des Ge(Li)-Detektors und der Aktivierungsgleichung wurden Molybdän- und Technetiumgehalt ermittelt.

Die Gesamtmenge eluierten Technetiums ist in Tabelle 40 aufaddiert.

Tabelle 40: Quantitative Bestimmung von Technetium nach säulenchromatographischer Trennung

Nuklid	E [keV]	Mittelwert der Zählrate [Ips]	s_{rel} [%]	Masse aktiv [g]	inaktiv + aktiv [g]
Mo-99	140	4436	1,88	$4,91 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Tc-99 m	180	66523	0,19	$9,31 \cdot 10^{-13}$	

Fraktionsnummer	Zählrate [Ips]	s_{rel} [%]	Masse [$\cdot 10^{-15}$ g]
1	325	5,55	4,55
5	1581	2,52	22,1
10	2031	2,22	28,4
15	2533	1,99	35,4
20	2818	1,89	39,4
25	2370	2,06	33,2
30	2315	2,08	32,4
35	918	3,30	12,9
40	608	4,06	8,5
Σ = 500 ml			$\Sigma = 10,4 \cdot 10^{-13}$ g

Durch diesen Melkprozeß konnten demnach insgesamt $10{,}4 \cdot 10^{-13}$ g Tc-99m trägerfrei isoliert werden.

In den Standards wurde aus zwölf Messungen an einer Probe ein mittlerer Tc-99m-Gehalt von $9{,}31 \cdot 10^{-13}$ g ermittelt.
Dies erscheint auf den ersten Blick zu wenig. Berücksichtigt man jedoch die ca. 17stündige Elutionszeit, die damit 1/4 der Halbwertzeit des Mo-99 ($T_{1/2}$= 66 h) beträgt, so ist diese Differenz zu verstehen: Während der Elution zerfallen weitere 13% des noch auf der Säule vorhandenen Mo-99 in eluierbares Tc-99m.

Hiermit ergab sich eine besonders einfache Möglichkeit, Technetium aus bestrahltem Molybdän zu "melken". Durch Destillation des Eluats ist sicherlich ein schnelles Verfahren erreicht worden, Technetium trägerfrei herzustellen.

11. ZUSAMMENFASSUNG

1) In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst verschiedene Verfahren ausgearbeitet, Elemente der SE nach ihrer säulenchromatographischen Trennung quantitativ zu bestimmen.

2) Hierzu wird zunächst die Ansprechwahrscheinlichkeit des zur Messung verwendeten Ge(Li)-Detektors mittels Eich-Standard-Präparaten bestimmt. Die Genauigkeit dieser Methode hatte eine relative Standardabweichung von 3,1%.

3) Speziell für die hier angewandten säulenchromatographischen Verfahren wurde ein Anthracen-Einkristall-Szintillationszähler gebaut.

4) Die quantitative Auswertung erfolgt hier durch planimetrische Vermessung der Peakflächen des Schreibersignals nach Aufstellen einer Eichreihe. Die relative Standardabweichung beträgt bei diesem Verfahren 11%. Auch hier ergibt sich damit die Möglichkeit, getrennte SE quantitativ ohne die umständliche Methode mittels Vergleichstandards zu bestimmen.

5) In systematischen Untersuchungen wird der Einfluß der aktiven Solventien in den Laufmittelsystemen Diethylether/ Tetrahydrofuran (THF)/ Salpetersäure (HNO_3) und Diethylether/ Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat (HDEHP)/ HNO_3 auf die säulenchromatographische Trennung der SE untersucht.

6) Hierbei konnte durch THF- und besonders durch HDEHP-Erhöhung im Laufmittel eine erhebliche Verkürzung der Retentionszeiten erreicht werden, was besonders für eine analytische Anwendung der Säulenchromatographie von Bedeutung ist.

7) Sehr gut reproduzierbare Retentionszeiten werden durch genaue Einhaltung des H_2O-Gehaltes des Laufmittels erreicht. Dieser wurde durch KARL FISCHER-Titration ermittelt.

8) Durch die synergistische Kombination der aktiven Laufmittelkomponenten THF und HDEHP ist die säulenchromatographische Trennung aller SE in kurzer Zeit möglich.

9) Bei Untersuchungen zur Trennung von Spaltproduktgemischen bestrahlten Urans konnten mit den hier beschriebenen Laufmitteln außer den SE noch weitere Spaltproduktisotope getrennt werden.

10) Durch den Einsatz von Vorsäulen können auf sehr einfache Art die extrem stark strahlenden und damit störenden Spaltprodukte Ba, La, Nb und Ce von der Trennsäule zurückgehalten werden.

11) Durch Elution mit reinem Diethylether ergibt sich außerdem eine neue, säulenchromatographische Art zur Darstellung trägerfreien Technetiums aus bestrahltem Molybdän.

12) Systematische Untersuchungen von Trägermaterialien führen zur Annahme von verteilungschemischen Reaktionsmechanismen.

13) Kieselgele verschiedener Porengrößen und Korndurchmesser, silanisiertes Kieselgel und Aluminiumoxid werden als Sorbentien untersucht. Die Trennleistungen werden anhand von HETP-Werten diskutiert.

14) Die besten Trennergebnisse werden auf einer Fertigsäule, Kieselgel 60 erhalten.

15) Die Belegung der Trägermaterialien mit Salpetersäure wird quantitativ untersucht. Der stationäre Gehalt beträgt 5,6 mg HNO_3/ g Kieselgel 60.

16) Weiterhin wird der HNO_3 gehalt des Sorbens von DC-Platten mit silanisiertem Kieselgel als Funktion der Säurekonzentration des Laufmittels beschrieben.

17) Durch photometrische Nitratbestimmungen nach dem Lauf sowohl auf dem Plattenmaterial wie auch in den SE-Substanzzonen werden Hinweise auf die Existenz unterschiedlicher Nitratkomplexe erhalten. Die Nitratkoordinationszahlen nehmen mit steigender Ordnungszahl ab (Nd = 4,8; Lu = 2,7).

18) Durch Übertragung verteilungschemischer Parameter auf die Dünnschichtchromatographie können auch für die organischen Liganden Koordinationszahlen vorgeschlagen werden.

19) Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigte sich, daß die Summe der Koordinationszahlen für THF- und Nitratmolekel für alle SE konstant ist (K = 10).

20) Gleichgewichtsänderungen bei Phasenübergängen der SE während des DC-Transportes werden diskutiert.

21) Die Anwendung der bekannten Laufmittelsysteme auf die Extraktion von SE, Uran und Thorium zeigt neue, extraktive Trennmöglichkeiten dieser Elemente. Durch dreimalige Extraktion werden so 100 mg UO_2^{2+} quantitativ in die organische Phase überführt.

22) Ebenso ergeben sich DC-Trennungen für die Elementpaare Tellur-Jod, Molybdän-Technetium und Ruthenium-Rhodium.

23) Auch lassen sich die Edelmetalle Silber-Gold-Platin bzw. Palladium-Gold-Platin einfach dünnschichtchromatographisch voneinander trennen. Von besonderem analytischen Interesse ist hierbei die Möglichkeit der Abtrennung dieser Edelmetalle aus einer Kupfer-Matrix.

24) Mit dieser Methode können immerhin 0,1 ppm Silber, 8 ppm Platin und 3 ppm Gold in 5 µg Kupfer nachgewiesen werden. Die Analysenzeit nach Neutronenaktivierung beträgt ca. zwei Stunden.

25) Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens führt in der Säulenchromatographie zu Isotopieeffekten. Am Beispiel des Cers werden Anreicherungstendenzen diskutiert, die gamma-spekroskopisch an natürlichem, bestrahlten Cer nachgewiesen werden.

12. LITERATURVERZEICHNIS

1) O.Hahn, F.Strassmann, Naturwiss. 1, 11 (1939)

2) J.A.Marinsky, L.E.Glendenin, C.D.Coryell, J.Am.Chem.Soc. 69, 2781 (1947)

3) V.M.Goldschmidt, L.Thomassen, "Geochem. Verteilungsgesetzt der Elemente", III, S. 49, Videnskappel. Skrifter, Kristiania 1924

4) K.Jung, Dissertation Bochum 1979

5) W.Weuster, Dissertation Bochum 1980

6) F.Eisenbeiß, Fa. MERCK, pers. Mitteilung, Chromat. Tagung Baden-Baden, Sept. 1978

7) F.Baumgärtner, Kerntechnik 3, 356 (1961)

8) K.Jung, J.Maurer, J.Urlichs, H.Specker, Fresenius Z.Anal.Chem. 293, 328 (1978)

9) W.Weuster, H.Specker, Fresenius Z.Anal.Chem. 293, 301 (1978)

10) F.H.Spedding, J.Am.Chem.Soc. 75, 2529 (1953)

11) Z.Kolarik, H. Pankova, J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 2325 (1966)

12) G.Duyckaerts, P.Dreze, A.Simon, J.Inorg.Nucl.Chem. 13, 332 (1960)

13) D.F.Peppard et al., J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 339 (1970)

14) E.Hesford, E.E.Jackson, H.A.C.McKay J.Inorg.Nucl.Chem. 9, 279 (1959)

15) L. Zikovsky, J.Inorg.Nucl.Chem. 35, 2917 (1973)

16) Y.Hirashima, M.Mugita, J.Shiokawa, J.Inorg.Nucl.Chem. 38, 1199 (1976)

17) O.B.Michelsen, M.Smutz, J.Inorg.Nucl.Chem. 33, 265 (1971)

18) J.J.McCown, R.P.Larsen, Anal.Chem 33, 1003 (1961)

19) S.Tachimori, B.Krooss, H.Nakamura, J.Radioanal.Chem 43, 53 (1978)

20) O.G.Koch, G.A.Koch-Dedic, "Handbuch d. Spurenanalyse", Teil 2, S. 1022, Springer-Verlag, Berlin

21) J.G.Cuninghame, P.Scargil, H.H.Willis, Br.Rept.AERE C/M 215 (1954)

22) I.Abrahamer, Y.Marcus, J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 1563 (1968)

23) D.Dryssen, Acta Chem.Scand. 11, 1277 (1957)

24) I.G.De Almeida, J.Radioanal.Chem. 22, 21 (1974)

25) E.P.Horwitz, C.A.A.Bloomquist, D.J.Henderson, J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 1149 (1969)

26) S.McCarty Lewey, G.W.Mason, D.F.Peppard, J.Inorg.Nucl.Chem. 40, 1423 (1978)

27) H.A.C.McKay, Progr.Nucl.Energy, Ser.III 1, 122 (1956)

28) E.Hesford, E.E.Jackson, H.A.C.McKay Trans.Farad.Soc. 54, 573 (1958)

29) E.E.Kriss, Z.A.Sheka, Radiokhim. 4, 3, 312 (1962)

30) F.H.Spedding, S.Jaffe, J.Am.Chem.Soc. 76, 884 (1954)

31) A.J.P.Martin, R.L.M.Synge, Biochem.J. 35, 1358 (1941)

32) E.Cremer, Mikrochem.Acta 36, 37, 553 (1951)

33) T.B.Pierce, R.S.Hobbs, J.Chromatogr. 12, 74 (1963)

34) H.T.Halm, E.M.Vander Wall, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 191 (1964)

35) E.Cerrai, C.Testa, J.Chromatogr. 8, 232 (1962)

36) H.Holzapfel, L.V.Lau, G.Werner, J.Chromatogr. 24, 153 (1966)

37) D.F.Peppard et al., J.Inorg.Nucl.Chem. 4, 334 (1957)

38) E.Hluchan, J.Mayer, Chem.Zvest 10, 387 (1956)

39) Fa.MERCK, "Präparate f.d. Flüssigkeitschromatogr."

40) A.Walker, I.R.Ferraro, J.Chem.Phys. 43, 2689 (1965)

41) Y.Marcus, I.Abrahamer, J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 141 (1961)

42) Int.J.Appl.Isotopes 17, 664 (1966)

43) J.Aaltonen, Ann.Acad.Sci.Fennicae, A II, 137 (1967)

44) A.Ihle, H.Michael, Jül.-402-PC (1966)

45) K.G.Heumann, Z.Naturforsch. 276, 492 (1972)

46) W.Weuster, H.Specker, Fresenius Z.Anal.Chem. 302, 205 (1980)

47) G.Erdtmann, "Neutron activation tables" Verlag Chemie, Weinheim 1976

48) E.E,Kriss, Z.A.Sheka, Radiokhim 4, 279 (1962)

49) Y.Marcus, F.Nelson, J.Phys.Chem. 63, 77 (1959)

50) K.A.Gschneidner, L.R.Eyring, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol.I-IV, NHPC, Amsterdam 1978

51) I.W.Petrjanow-Sokolow. W.W.Knazo, M.B.Tsherenko, "Bausteine der Erde 3", Moskau, Berlin 1976

52) K.H.Lieser, "Einführung in die Kernchemie", Verlag Chemie, Weinheim 1969

53) W.M.Garrison, J.G.Hamilton, Chem.Rev. 49, 237 (1951)

54) D.J.Savage, J.L.Drummond, Report TRG-1496 (d) (1967)

55) N.C,Rasmussen, J.A.Sovka, S.Mayman, Proc.IAEA, Symposium on Nuclear Materials Management, Wien 1965

56) H.Bent, C.French, J.Am.Chem.Soc. 63, 568 (1941)

57) D.Dryssen, D.H.Liem, Acta Chem.Scand. 14, 1091 (1960)

58) C.P.Smyth, W.S.Walls, J.Am.Chem.Soc. 54, 3230 (1932)

59) F.Weigel, Fortschr.chem.Forsch. 12, 540 (1969)

60) W.Seelmann-Eggebert, G.Pfennig, H.Münzel, Karlsruher Nuklidkarte, 4.Auflage 1974

61) V.Krivan, Angew.Chem. 91, 132 (1979)

62) Unveröffentlichte Ergebnisse, Bochum 1977

LEBENSLAUF

19.03.1952	geboren in Essen-Werden
1958 - 1962	Besuch der Albert-Schweitzer-Volksschule in Essen
1962 - 1970	Besuch des Helmholtz-Gymnasiums in Essen
Früjahr 1970	Abitur am mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig des Helmholtz-Gymnasiums
1970 - 1972	24 Monate Grundwehrdienst in Rheine
WS 1972/73	Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
SS 1975	Diplomvorexamen
Mai 1977	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.H.Specker mit dem Titel "Untersuchungen zur Trennung der Seltenen Erden mittels synergistischer Effekte"
Dezember 1977	Diplomhauptexamen
März 1978 - Dezember 1980	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof.Dr.H.Specker am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum

D. GRÄBNER

Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon 09545/8791